JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 446.

1926

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

QD
1
.L7
09447
v.446
1926

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1926.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

S

Digitized by Google

Inhalt des 446. Bandes.

	Seite
Lindemann, Hans, und Albert Mühlhaus, Oxy-benzal-azide und Indoxazene	1
Wieland, Heinrich, und Franz Bergel, Untersuchungen über Dicyclopentadien. II	13
Wieland, Heinrich, Hugo vom Hove und Karl Börner, Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. III	31
Wieland, Heinrich, und Gottwalt Fischer, Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. IV. Die Umsetzung der Silbersalze von Carbonsäuren mit Jod	49
Meisenheimer, Jakob, Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. III	76
Freudenberg, Karl, Gino Carrara und Ernst Cohn, Eine Umlagerungsreaktion des Catechins	87
Dimroth, Otto, Boressigsäureanhydrid als Reagens. II	97
Dimroth, Otto, und Fritz Ruck, II. Die Konstitution des Naphtazarins	123
Dimroth, Otto, Hans Eber und Karl Wehr, III. Über das Benzochinon-dichlorid	132
Dimroth, Otto, IV. Mercurierung von Nitrobenzol und die Substitution im Benzolkern	148
Wittig, G. Zur Erschließung der Benzo-γ-pyrone	155
Meisenheimer, Jakob, Paul Zimmermann und Udo v. Kummer, Über die Konfiguration der Benzophenon-, Acetophenon- und Benzaldoxime	205
Fischer, Hans, und Adolf Stern, Über substituierte Pyrrolalkohole, Pyrrolthioaldehyde und ein Pyrrylamin	229
Fischer, Hans, und Alfred Treibs, Beitrag zur Kenntnis des Cholesterins	241
Bamberger, Eug., Rob. Padova und Ernest Ormerod†, Über Nitro- und Amino-formazyl	260
Brill, Rudolf, Bemerkung zu meiner Arbeit „Über Seidenfibroin“	307

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Bamberger, E., R. Padova und E. Ormerod † 260.
Bergel, K. siehe H. Wieland.
Börner, K. siehe H. Wieland.
Brill, R. 307.
Carrara, G. siehe K. Freudenberg.
Cohn, E. siehe K. Freudenberg.
Dimroth, O. 97. 148.
Dimroth, O., H. Eber und K. Wehr 132.
Dimroth, O. und F. Ruck 123.
Eber, H. siehe O. Dimroth.
Fischer, G. siehe H. Wieland.
Fischer, H. und A. Stern 229.
Fischer, H. und A. Treibs 241.
Freudenberg, K., G. Carrara und E. Cohn 87.
vom Hove, H. siehe H. Wieland.
Kummer, U. v. siehe J. Meisenheimer.
Lindemann, H. u. A. Mühlhaus 1.
Meisenheimer. J. 76.
Meisenheimer, J., P. Zimmermann und U. v. Kummer 205.
Mühlhaus, A. siehe H. Lindemann.
Ormerod †, E. siehe E. Bamberger.
Padova, R. siehe E. Bamberger.
Ruck, F. siehe O. Dimroth.
Stern, A. siehe H. Fischer.
Treibs, A. siehe H. Fischer.
Wehr, siehe O. Dimroth.
Wieland, H. und F. Bergel 13.
Wieland, H. und G. Fischer 49.
Wieland, H., H. vom Hove und K. Börner 31.
Wittig, G. 155.
Zimmermann, P. siehe J. Meisenheimer.

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

446. Band.

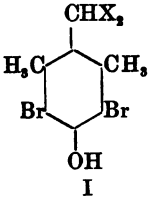
Oxy-benzal-azide und Indoxazene;

von *Hans Lindemann* und *Albert Mühlhaus*.

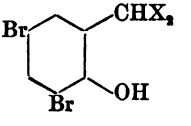
[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 11. September 1925.)

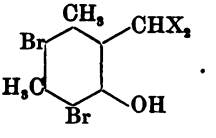
Sowohl o- als auch p-Oxybenzalhalogenide reagieren mit Natriumazid in der Weise, daß beide Halogenatome der Seitenkette durch den Rest der Stickstoffwasserstoffsäure ersetzt werden. Als Vertreter der p-Reihe wurden das Chlorid und Bromid des Dibrom-3,5-oxy-4-dimethyl-2,6-benzaldehyds[1]) (I, X = Cl oder Br) in dieser Hinsicht untersucht, als Repräsentanten der o-Verbindungen die Benzalhalogenide des Dibrom-3,5-oxy-2-benzaldehyds[2]) (II, X = Cl oder Br) und seines Dimethylhomologen III (X = Cl oder Br).[3])



I



II



III

Die aus diesen Verbindungen in Äther- oder Acetonlösung oder auch in Eisessigsuspension mit Natriumazid entstehenden Stoffe bezeichnen wir als *Benzalazide* (I, II u. III, X = N_3).

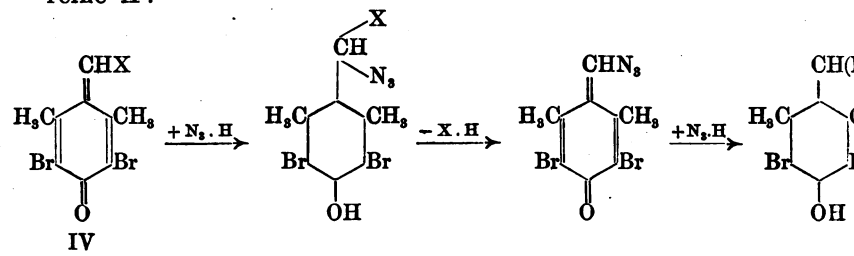
Die Reaktion beruht nicht auf einem einfachen Austausch von Halogen gegen den Azidorest, sondern sie nimmt einen anderen Verlauf, einen Verlauf, der völlig verständlich ist, wenn man die Ergebnisse früherer Untersuchungen[4]) über die

[1]) A. **431**, 295 (1923). [2]) A. **435**, 225 (1923).
[3]) A. **435**, 229 (1923).
[4]) A. **431**, 270 (1923) und **435**, 219 (1923).

Digitized by Google

Reaktionsweise der Oxy-benzal-halogenide berücksichtigt. Wie bei all ihren bisher untersuchten Umsetzungen spalten diese Verbindungen auch bei der Einwirkung von Natriumazid zunächst innerhalb ihres Moleküls Halogenwasserstoff ab und gehen in Chinon-halogenmethide über, so die p-Oxy-benzalhalogenide I (x = Cl oder Br) in die chinoiden Gebilde IV (x = Cl oder Br). Diese Chinonabkömmlinge scheiden sich zuweilen in krystallisiertem Zustande aus, wenn man die Ätherlösung der Benzalhalogenide mit verdünnter wäßriger Natriumazidlösung durchschüttelt; immer machen sie sich durch intensive Gelbfärbung der Ätherschicht bemerkbar. Die Farbintensität der Lösungen nimmt aber bald wieder ab, da das Natriumazid bzw. die bei der Reaktion gebildete Stickstoffwasserstoffsäure rasch weiter mit den Chinon-methiden reagiert. Das geschieht — beispielsweise für die aus den Benzalhalogeniden I gebildeten Chinon-halogenmethide IV — vermutlich im Sinne der Formelreihe A:

A.



IV

Den auf diesem Wege zu gewinnenden Oxy-benzalaziden sind, vor allem in der o-Reihe, gewöhnlich kleine Mengen der zugehörigen Aldehyde beigemengt; deshalb ist es oftmals schwierig, sie in reinem Zustande zu isolieren. Besonders leicht ist das Dibrom-3,5-dimethyl-2,6-oxy-4-benzalazid (I, $X = N_3$) zugänglich. Es ist in seinem Verhalten durchaus den p-Oxybenzalhalogeniden an die Seite zu stellen. Beiden Verbindungstypen gemeinsam ist vor allem der leichte Übergang in den zugehörigen Aldehyd; er erfolgt beim Lösen in Ätzalkalien, beim Erwärmen mit wäßrigem Alkalicarbonat oder auch einfach beim Kochen der alkoholischen Lösung des Azids. Mit Ammoniak erfolgt Bildung der bei den p-Oxy-benzalhalogeniden beobachteten tiefblau gefärbten, sehr veränderlichen Produkte.[1])

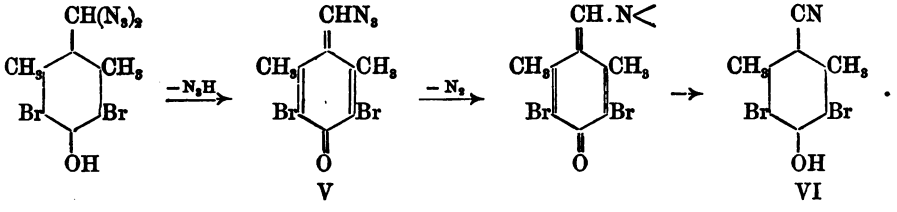
[1]) A. **431**, 281 (1923).

Digitized by Google

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sowohl dieses als auch die beiden anderen, unten beschriebenen Benzalazide trotz des Gehalts von 2 Azidogruppen kaum explosive Eigenschaften haben; sie verpuffen beim raschen Erhitzen und haben sich in der Handhabung als gefahrlos erwiesen.

Einen wesentlichen Unterschied im Vergleich zu den Benzalhalogeniden zeigt das p-Oxy-benzalazid I (X = N_3) beim Erhitzen in neutralen Lösungsmitteln oder mit Eisessig. Unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure und Stickstoff wandelt es sich in das Dibrom-3,5-dimethyl-2,6-oxy-4-benzonitril (VI) um; dieses läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zum Amid verseifen; die Säure selbst wurde auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr nicht erhalten.[1])

Der Übergang des Oxy-benzalazids in das Oxy-nitril könnte einmal derart verlaufen, daß die Umsetzung lediglich innerhalb der Diazido-methylgruppe stattfindet, indem diese je 1 Molekül Stickstoffwasserstoffsäure und Stickstoff abgibt. Sie kann aber auch unter Beteiligung des Hydroxyl–Wasserstoffatoms gemäß Formelreihe B über das chinoide Zwischenprodukt V führen.



Die letzte Annahme schien uns deswegen von vornherein naheliegend zu sein, weil bei den Umsetzungen der analog konstituierten p-Oxy-benzal-*halogenide* die intermediäre Bildung derartiger Chinonmethide nachgewiesen ist. In entscheidender Weise aber sprechen an den Oxy-benzalaziden der ortho-Reihe gemachte Beobachtungen für diesen Verlauf der Reaktion.

Die o-Oxy-benzalazide (II und III, X = N_3) zeigen im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie die von Lindemann und Forth[2]) beschriebenen Halogenide: durch Ammoniak oder

[1]) Zweifach ortho-substituierte Benzonitril-derivate setzen häufig der Verseifung starken Widerstand entgegen; vgl. z. B. B. **28**, 2800 (1895); A. **278**, 207 (1894); B. **29**, 834 Anm. (1896).

[2]) A. **435**, 219 (1923).

Digitized by Google

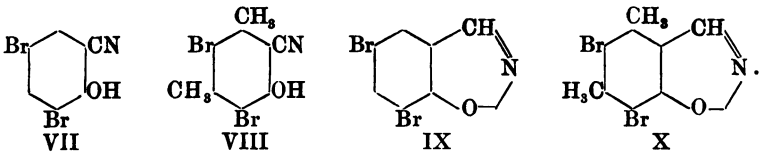
verdünntes Alkali werden sie in die entsprechenden Derivate des Salicylaldehyds verwandelt. Dabei ist das Auftreten orangegelb gefärbter Zwischenprodukte deutlich zu bemerken. In ihnen liegen wahrscheinlich o-Chinon-methide vor (vgl. oben, Formelreihe B). Sie sind ebenso unbeständig wie die früher bei den Reaktionen der o-Oxy-benzalhalogenide beobachteten Chinonabkömmlinge; ihre Lebensdauer zählt anscheinend nur nach Sekunden. Auch beim Kochen mit Alkohol erfolgt der Übergang der Benzalazide in die Aldehyde.

Beim Erhitzen mit Eisessig oder in neutralen Lösungsmitteln war im Hinblick auf das Verhalten des p-Oxy-benzalazids unter den gleichen Umständen die Bildung der o-Oxynitrile VII und VIII zu erwarten. Es entstehen auch in der Tat Produkte, deren Analysenwerte der Zusammensetzung dieser Verbindungen entsprechen. In ihnen liegen aber jene Oxycyanide nicht vor. Die Stoffe enthalten weder eine freie Cyangruppe noch ein Hydroxyl; denn einerseits werden sie auch durch konz. Säuren nicht verseift, andererseits bilden sie mit Acetanhydrid keine Acetylderivate. Trotz der fehlenden Oxygruppe aber lösen sie sich in Alkalien rasch auf; säuert man die gebildeten Lösungen an, so scheiden sich Stoffe ab, die dieselbe Zusammensetzung zeigen wie die ursprünglichen, aber mit ihnen nicht identisch sind. Die nunmehr gewonnenen Verbindungen lassen sich leicht acetylieren und nehmen bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade 1 Molekül Wasser auf. In ihnen liegen also offenbar die wahren Oxynitrile VII und VIII vor. Zur Bestätigung dieses Befundes haben wir die methylfreie Verbindung mit einem Präparat verglichen, das wir durch Bromieren von o-Cyan-phenol[1]) in Eisessiglösung darstellten; beide erwiesen sich als völlig identisch; auch lieferten sie bei der Verseifung das gleiche Säureamid.

Fraglich bleibt nunmehr noch die Konstitution der zuerst erhaltenen, den Nitrilen gleichartig zusammengesetzten Stoffe. Da nach den Mol.-Gew.-Bestimmungen Polymerie nicht in Frage kommt, wird ihren Eigenschaften nur die Erklärung gerecht, daß in ihnen kondensierte Ringsysteme gemäß Formel IX vorliegen; sie sind danach Derivate des *α,β-Benzisoxazols* oder *Indoxazens.*

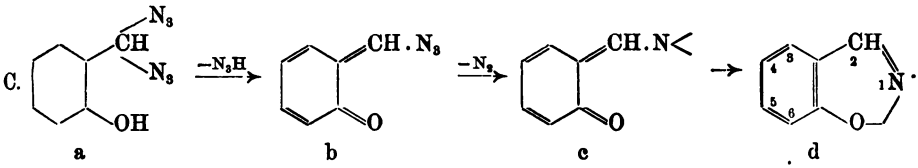
[1]) A. **31**, 3042 (1898).

Digitized by Google



VII VIII IX X

Die Bildung von Stoffen dieser Konstitution ist durchaus zu verstehen; sie ist sogar zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß die Oxy-benzalazide in ihrem Verhalten den Oxybenzalhalogeniden außerordentlich ähneln. Wie diese unter Abspaltung von 1 Molekül Halogenwasserstoff ungemein leicht in Chinonmethide übergehen, so werden jene bei der Eliminierung von Stickstoffwasserstoffsäure zunächst in Chinoide vom Typus b (Formelreihe C) umgewandelt werden. Da der Komplex N_3 aber in der Wärme weiterhin von seinen 3 Stickstoffatomen zwei aus dem Molekülverbande entläßt, so entsteht aus dem Chinon b das labile Gebilde c, das sich alsbald durch Valenzausgleich zu d stabilisiert:



a b c d

Das Auftreten des bicyclischen Systems scheint uns sogar in entscheidender Weise für den vorstehenden Reaktionsverlauf (C) zu sprechen. Denn wenn an der Umsetzung lediglich die Diazidomethylgruppe unter Abspaltung von HN_3 und N_2 beteiligt wäre, so wäre das Auftreten der Indoxazenabkömmlinge schwer verständlich; man sollte vielmehr unmittelbare Bildung der Oxy-nitrile erwarten.

Was aber für die *ortho*-Verbindungen gilt, wird vermutlich auch für die *para*-Oxy-benzalazide zutreffen. Aus diesem Grunde erscheint uns auch bei dem Übergang dieser Stoffe in die Nitrile von den beiden möglichen Erklärungen (vgl. S. 3) diejenige vorzuziehen, die das chinoide Zwischenprodukt (V) voraussetzt.

Indoxazenderivate sind von V. Meyer[1]) und seinen Schülern sowie später von Borsche[2]) eingehend untersucht worden.

[1]) B. **25**, 1489, 3294 (1892); B. **26**, 1250, 2451 (1893) u. a.

[2]) B. **42**, 1312 (1909); A. **390**, 1 (1912).

Digitized by Google

Sie erwiesen sich als sehr beständige Stoffe, wenn sie in der 2-Stellung substituiert sind. Beide Forscher bemühten sich aber vergeblich, Benz-isoxazole mit unbesetzter 2-Stellung zu gewinnen. Wo sie ihre Bildung erwarteten, erhielten sie in allen Fällen die isomeren Oxy-nitrile. Deshalb gelangten sowohl V. Meyer[1]) als auch Borsche[2]) zu der Überzeugung, daß Indoxazenderivate, die im Heterocyclus nicht substituiert sind, spontan Ringöffnung erleiden. Diese Annahme dürfte nunmehr nicht mehr aufrecht zu erhalten sein.[3]) Das Ringsystem ist zwar alkalilabil, es ist aber außerordentlich widerstandsfähig gegenüber sauren Agenzien. Durch konz. Salz- oder Schwefelsäure werden die beiden untersuchten Indoxazenabkömmlinge auch bei 100° nicht angegriffen; Salpetersäure 1,4 bleibt in siedender Eisessiglösung ohne Einwirkung. Rauchende Salpetersäure verändert lediglich die Substitutionsverhältnisse im Benzolkern, läßt aber den Heterocyclus unangetastet.

Die Aufspaltung durch Alkali erfolgt sehr rasch und kann auch schon durch wäßrige Sodalösung bewirkt werden. Sie ist aber nicht, wie gelegentlich angenommen wurde[4]), hydrolytischer Natur, denn die nach dieser Auffassung als Zwischenprodukte entstehenden Oxime des Salicylaldehyds und seiner Derivate sind gegen Alkali durchaus beständig. Auch ist die Ringöffnung möglich unter Bedingungen, die einen hydrolytischen Vorgang als ausgeschlossen erscheinen lassen. Denn die Umwandlung der Indoxazenderivate IX und X in die Oxynitrile erfolgt auch, wenn man sie bis zu ihrem Schmelzpunkt[5]) oder mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol erhitzt. Es liegt unter diesen Umständen also sicher Aufspaltung des Heterocyclus durch Wanderung des Wasserstoffatoms der 2-Stellung vor. Diese Feststellung birgt zugleich die Erklärung für eine

[1]) B. 26, 1256 (1893). [2]) A. 390, 5, 6 (1912).

[3]) Conduché (A. ch. [8] 13, 47 [1908]) gewann aus einem Derivat des N-Oxy-harnstoffs eine flüssige Verbindung, die er für das α,β-Benz-isoxazol hielt; anscheinend hat er dieses in der Tat bereits in Händen gehabt.

[4]) Vgl. bei Borsche, A. 390, 5, 6 (1912).

[5]) Da die Indoxazenderivate IX und X aus den Benzalaziden auch durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt erhalten werden können, zeigen die o-Oxy-benzalazide drei „Schmelzpunkte": den des Benzalazids, dann den des Indoxazenderivates und schließlich den des Oxynitrils. Vgl. im Versuchsteil besonders bei dem Dibrom-dimethyl-o-oxy-benzalazid (S. 12).

Digitized by Google

zunächst sehr auffällige Erscheinung: Sowohl die Abkömmlinge des monocyclischen Isoxazols[1]) als auch die Derivate des bicyclischen α,β-Benz-isoxazols werden durch Alkali leicht zu Oxynitrilen aufgespalten, solange das Wasserstoffatom der γ-(bzw. 2-) Stellung vorhanden ist; sie werden selbst bei energischer Einwirkung von Laugen nicht verändert, sobald es durch Aryl ersetzt wird.[2])

Beschreibung der Versuche.

Oxy-4-dibrom-3,5-dimethyl-2,6-benzalazid (I, $X=N_3$).

Man löst 4,5 g Oxy-4-dibrom-3,5-dimethyl-2,6-benzalbromid[3]) in 30 ccm Äther auf und schüttelt mit einer Lösung von 3 g Natriumazid in etwa 20 ccm Wasser einige Minuten gut durch. Die ätherische Lösung färbt sich rasch gelb, doch verschwindet die Färbung schnell wieder. Ist der Äther völlig farblos geworden, trennt man im Scheidetrichter und läßt den Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das Azid hinterbleibt in weißen Nadeln, die auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert werden. Sie schmelzen bei 101° unter lebhafter Gasentwicklung. Die Ausbeute ist sehr gut. Der Stoff ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, Nitrobenzol, schwerer in Benzin.

0,1409 g Subst.: 0,1410 g AgBr. — 0,1008 g Subst.: 20,0 ccm N (20,5°, 748 mm). — 0,1696 g Subst.: 0,1813 g CO_2, 0,0374 g H_2O.

$C_9H_8OBr_2N_6$	Ber. C 28,72	H 2,12	Br 42,55	N 22,34
	Gef. „ 29,15	„ 2,47	„ 42,58	„ 22,71.

Erhitzt man das Azid mit Alkohol, so tritt schwache Gelbfärbung auf, die rasch vorübergeht. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich der Oxy-4-dibrom-3,5-dimethyl-2,6-benzaldehyd[4]) aus; er wurde zur sicheren Identifizierung in das bei 212° schmelzende Anil[5]) übergeführt. Kocht man das Benzalazid dagegen mit Benzol, Nitrobenzol oder Eisessig, so wird es in das unten beschriebene Derivat des p-Oxy-benzonitrils umgewandelt. Alkalien bewirken in der Wärme Übergang in den Aldehyd. Ammoniak erzeugt ein schnell wieder verschwindendes

[1]) B. **24**, 3904 (1891).
[2]) B. **36**, 3672 (1903); A. **390**, 5 (1912).
[3]) A. **431**, 295 (1923).
[4]) A. **431**, 283 (1923).
[5]) A. **431**, 296 (1923).

Digitized by Google

tiefblaues Produkt. Beim raschen Erhitzen verpufft das Benzalazid, im Licht wird es gerötet. Durch konz. Schwefelsäure wird es explosionsartig zersetzt.

Oxy-4-dibrom-3,5-dimethyl-2,6-benzonitril (VI).

2 g des oben beschriebenen Benzalazides werden mit 6 ccm Eisessig gekocht, bis die Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure aufgehört hat. Beim Erkalten krystallisiert das Nitril in schwach grauen Nädelchen aus; der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 185°. Es läßt sich aus Benzol, Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren. Glänzende weiße Nadeln vom Schmelzp. 189°. Mit dem Oxy-4-dibrom-3,5-dimethyl-2,6-benzaldehyd (Schmelzp. 185°) zeigt es keine Schmelzpunkts-Depression. Im Gegensatz zum Aldehyd bleibt es jedoch beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin unverändert.

0,2239 g Subst.: 0,2926 g CO_2, 0,0488 g H_2O. — 0,1374 g Subst.: 0,1797 g CO_2, 0,0285 g H_2O. — 0,1545 g Subst.: 6,2 ccm N (19,8°, 753 mm). — 0,1218 g Subst.: 0,1506 g AgBr. — 0,2095 g Subst.: 0,2575 g AgBr.

$C_9H_7OBr_2N$				
Ber. C 35,41	H 2,29	N 4,59	Br 52,46	
Gef. „ 35,65, 35,68	„ 2,44, 2,32	„ 4,63	„ 52,62, 52,31.	

Beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure, selbst beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr wird das Nitril nicht verseift; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird es in das entsprechende *Säureamid* umgewandelt.

2 g des Nitrils werden mit etwa 15 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde in ein siedendes Wasserbad gestellt. Das Nitril löst sich mit gelbgrüner Farbe auf. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 270° (unter Verkohlung).

0,1806 g Subst.: 0,2230 g CO_2, 0,0486 g H_2O. — 0,2756 g Subst.: 10,5 ccm N (20°, 774 mm). — 0,1637 g Subst.: 0,1893 g AgBr.

$C_9H_9O_2NBr_2$	Ber. C 33,45	H 2,81	N 4,34	Br 49,48
	Gef. „ 33,67	„ 3,01	„ 4,52	„ 49,21.

Die *Acetylverbindung des Nitrils* erhält man, wenn das Nitril mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure kurz aufgekocht wird. Beim Erkalten scheidet es sich in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 161° aus.

0,1169 g Subst.: 0,1272 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2Br_2N$ Ber. Br 46,11 Gef. Br 46,31.

Digitized by Google

Oxy-2-dibrom-3,5-benzal-azid (II, $X = N_3$).

Das *Oxy-2-dibrom-3,5-benzalchlorid* (II, X = Cl) wurde nach der Vorschrift von Lindemann und Forth[1]) bereitet. Man vermeidet die Bildung von Nebenprodukten fast völlig, wenn man die Reaktion zwischen Dibromsalicylaldehyd und Phosphorpentachlorid in wenig Benzol (10 ccm auf 10 g Aldehyd, dazu 7,5 g Pentachlorid) vornimmt; man sorgt anfangs durch Wasserkühlung dafür, daß die Umsetzung nicht zu stürmisch wird und destilliert dann sogleich Benzol und Oxychlorid auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand erstarrt schon beim Erkalten. Zur völligen Entfernung des Phosphorhalogenids nimmt man ihn in etwa 10 ccm Eisessig auf; aus der Lösung scheidet sich beim Stehen fast reines Benzalchlorid in guter Ausbeute ab (etwa 90 Proc. statt 50 Proc. nach der früher gegebenen Vorschrift). Trocknen im Vakuum über Ätzkali.

1. 5 g des Benzalchlorids werden mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Natriumazid gemischt und mit Eisessig (etwa 15 ccm) verrieben; anfangs kühlt man unter der Wasserleitung. Das Chlorid geht in Lösung, während sich Chlornatrium ausscheidet. Nach einigem Stehen versetzt man mit Wasser. Das dadurch ölig ausgeschiedene Azid ist durch etwas Dibromsalicylaldehyd verunreinigt, wird aber meistens bald fest; sicher erstarrt es beim Anreiben mit wenig Eisessig. Die so erhaltenen weißen, weichen Nadeln enthalten Krystall-Eisessig, den sie im Vakuum über Ätkali verlieren. Die eisessigfreie Substanz läßt sich aus niedrig siedendem Benzin umkrystallisieren; weiße Nadeln vom Schmelzp. 43°. Beim Umkrystallisieren aus warmem Eisessig erhält man wieder die eisessighaltigen Krystalle; sie schmelzen nicht ganz scharf bei 60°.

2. 5 g des Benzalchlorids werden in 15 ccm Äther gelöst und unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 3 g Natriumazid in 10—15 ccm Wasser durchgeschüttelt. Die Ätherlösung färbt sich gelb, wird aber rasch wieder farblos. Nach einigem Stehen trennt man beide Schichten und verdunstet den Äther. Es hinterbleibt ein farbloses Öl, das sich beim Anreiben mit wenig Eisessig zuerst auflöst, dann aber zu einem Brei der oben beschriebenen weißen weichen Nadeln erstarrt.

0,0670 g Subst.: 14,2 ccm N (19°, 754 mm).

$C_7H_4OBr_2N_6$ Ber. N 24,14 Gef. N 24,29.

Das Benzalazid ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es verpufft beim raschen Erhitzen

[1]) A. 435, 225 (1923).

Digitized by Google

auf dem Platinblech; bei langsamem Erwärmen schmilzt es; bei etwa 70° gibt es lebhaft Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure ab. Beim Kochen mit neutralen Lösungsmitteln (Benzol, Benzin) und mit Eisessig, sowie beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wird es in das unten beschriebene Dibrom-4,6-indoxazen umgewandelt; durch kochenden Alkohol dagegen wird es in den Dibrom-salicylaldehyd übergeführt, ebenso durch Ammoniak, ätzende oder kohlensaure Alkalien; dabei tritt rasch verblassende intensive Gelbfärbung auf.

Dibrom-4,6-indoxazen (IX).

Man löst das Benzalazid in etwa der fünffachen Menge Eisessig und erhitzt allmählich zum Sieden. Hat die Gasentwicklung (Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure) aufgehört, so läßt man erkalten, fällt mit Wasser und krystallisiert unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol um. Ohne das Azid erst zu isolieren, kann man die bei seiner Darstellung erhaltene Eisessiglösung direkt verkochen. — Aus Alkohol weiße Nadeln, die bei 141° schmelzen. Hält man die Temperatur einige Zeit auf dieser Höhe, läßt erkalten und bestimmt den Schmelzpunkt von neuem, so liegt er bei 174°. Das Indoxazen ist löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2086 g Subst.: 0,2274 g CO_2, 0,0226 g H_2O. — 0,2239 g Subst.: 0,2487 g CO_2, 0,0236 g H_2O. — 0,1838 g Subst.: 0,2500 g AgBr. — 0,2284 g Subst.: 10,5 ccm N (20°, 760 mm).

$C_7H_3ONBr_2$	Ber. C 30,34	H 1,09	Br 57,71	N 5,06
	Gef. „ 29,74, 30,40	„ 1,21, 1,17	„ 57,88	„ 5,35.

Wird das Dibromid mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien behandelt, so löst es sich unter Bildung des Dibrom-salicylsäurenitrils. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wird es nicht verändert, ebensowenig bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade. Auch Salpetersäure 1,4 greift es in Eisessiglösung selbst in der Hitze nicht an.

Dibrom-3,5-oxy-2-benzonitril (VII).

Man löst das Dibromindoxazen in etwas Alkohol, versetzt mit verd. Natronlauge, kocht kurz auf und säuert an. Der er-

Digitized by Google

haltene weiße Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Kleine weiße Prismen vom Schmelzp. 174°.

0,2111 g Subst.: 0,2356 g CO_2, 0,0213 g H_2O. — 0,1745 g Subst.: 0,2356 g AgBr. — 0,2453 g Subst.: 10,8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_7H_5ONBr_2$	Ber.	C 30,34	H 1,09	Br 57,71	N 5,06
	Gef.	„ 30,46	„ 1,13	„ 57,46	„ 5,14.

Da der Schmelzpunkt des aus o-Cyanphenol dargestellten Dibromides von v. Auwers und Walker[1]) zu 167—168° angegeben wird, stellten wir es aus dem Nitril dar. Bromiert man in Eisessiglösung mit der berechneten Menge des Halogens bei Anwesenheit von Natriumacetat (2 Mol), so bekommt man auch auf diesem Wege ein bei 174° schmelzendes Produkt. Es erwies sich in allen Stücken mit dem aus Dibrom-indoxazen gewonnenen Produkt als identisch. Auch liefern beide mit konz. Schwefelsäure das gleiche Säureamid.

Man erwärmt das Oxynitril eine halbe Stunde mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad; es geht dabei mit hellgelber Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten gießt man in kaltes Wasser und krystallisiert den erhaltenen schwach gelben Niederschlag aus Eisessig oder verdünntem Alkohol mit etwas Tierkohle um. Das Amid bildet seideglänzende lange Nadeln vom Schmelzp. 188—189° [nach A. Spilker[2]) 183°].

0,1244 g Subst.: 0,1584 g AgBr.

$C_7H_5O_2NBr_2$ Ber. Br 54,18 Gef. Br 54,19.

Die *Acetylverbindung* des Oxy-nitrils wird beim Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure leicht erhalten. Aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmelzp. 97°.

0,1401 g Subst.: 0,1657 g AgBr.

$C_9H_5O_2NBr_2$ Ber. Br 50,11 Gef. Br 50,34.

Dibrom-3,5-dimethyl-4,6-oxy-2-benzalazid (III, $X=N_3$).

Darstellung — wie für das Homologe auf S. 9 beschrieben — aus dem entsprechenden Benzalchlorid[3]) (3,3 g) und Natriumazid (2 g) in Eisessig. Das durch etwas Aldehyd verunreinigte, ölig ausgeschiedene Azid erstarrt, wenn man es in Äther aufnimmt, die Ätherlösung durch einmaliges Waschen mit Wasser von der Hauptmenge gelöster Essigsäure befreit, mit Chlorcalcium trocknet und den Äther verdunstet. Die feste weiße

[1]) B. 31, 3042 (1898). [2]) B. 22, 2769 (1889).

[3]) Die A. 435, 229 (1923) gegebene Vorschrift zur Darstellung des Benzalchlorids ist zur Verbesserung der Ausbeute abzuändern, wie schon auf S. 9 für die methylfreie Verbindung angegeben; auf 10 g Aldehyd ind hier 6,8 g Phosphorpentachlorid erforderlich.

Digitized by Google

Masse wird mit etwas Benzin (60°) angerieben und der ungelöst gebliebene Teil aus dem gleichen Lösungsmittel vorsichtig umkrystallisiert. Weiße, meist sternförmig vereinigte Prismen vom Schmelzp. 64° (unter lebhafter Gasentwicklung). Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

0,0832 g Subst.: 15,6 ccm N (15°, 754 mm).

$C_9H_8ON_6Br_2$ Ber. N 22,34 Gef. N 22,05.

Das Azid verhält sich dem oben (S. 9) beschriebenen durchaus analog. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt gibt es lebhaft Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure ab, erstarrt dann wieder (Bildung des Indoxazenderivates) und schmilzt erneut bei 185°; der Stoff verflüssigt sich bei dieser Temperatur sogleich wieder und schmilzt nunmehr erst bei 212° (Übergang in das Oxynitril).

Dibrom-4,6-dimethyl-3,5-indoxazen (X).

Darstellung wie für das Homologe auf S. 10 angegeben. Es krystallisiert beim Erkalten aus der Eisessiglösung in schwach gelben Nadeln aus und wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert; dabei werden die Krystalle auch bei Anwendung von Tierkohle nicht ganz farblos. Sie schmelzen bei 185°, erstarren aber sogleich wieder und schmelzen dann erst bei 212°. Der Stoff gibt mit dem zugehörigen Dibrom-dimethyl-salicylaldehyd[1]) keine Schmelzp.-Depression.

0,1695 g Subst.: 0,2236 g CO_2, 0,0381 g H_2O. — 0,1411 g Subst.: 0,1741 g AgBr. — 0,0931 g Subst.: 0,1144 g AgBr. — 0,1400 g Subst.: 4,98 ccm N (21°, 761 mm). — 0,0740 g Subst.: 3,2 ccm N (21°, 761 mm).

$C_9H_7ONBr_2$ Ber. C 35,41 H 2,30 Br 52,46 N 4,60
Gef. „ 35,99 „ 2,51 „ 52,42, 52,29 „ 4,98, 5,00.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.): 0,1494, 0,3629 g Subst.: 13,27, 16,70 g Benzol, $\Delta = 0{,}23°$, 0,36°.

Ber. M 305 Gef. M 241, 302.

Der Stoff wird durch kohlensaure oder ätzende Alkalien in das entsprechende Oxynitril umgewandelt; durch konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur wird er nicht verändert; mit Acetanhydrid gibt er keine Acetylverbindung.

Dibrom-3,5-dimethyl-4,6-oxy-2-benzonitril (VIII).

Darstellung aus dem entsprechenden Indoxazen wie für das Homologe auf S. 11 beschrieben. Aus Eisessig kleine,

[1]) A. 435, 228 (1923).

Digitized by Google

blaßgelbe Krystalle vom Schmelzp. 212°; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Benzin, ziemlich leicht löslich.

0,1709 g Subst.: 0,2228 g CO_2, 0,0382 g H_2O. — 0,1319 g Subst.: 0,1615 g AgBr. — 0,1484 g Subst.: 0,1818 g AgBr. — 0,2306 g Subst.: 9,8 ccm N (20°, 750 mm).

$C_9H_7ONBr_2$	Ber. C 35,41	H 2,30	Br 52,46	N 4,60
	Gef. „ 35,57	„ 2,50	„ 52,11, 52,14	„ 4,88.

Der Stoff wird durch konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur in das zugehörige Säureamid umgewandelt.

Bereitung wie für das Amid auf S. 11 angegeben. Aus Eisessig mit etwas Tierkohle kleine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 267°.

0,1227 g Subst.: 0,1423 g AgBr.

$C_9H_9O_2NBr_2$ Ber. Br 49,48 Gef. Br 49,39.

Die Acetylverbindung, wie üblich dargestellt, erhält man aus verd. Alkohol in Form weißer, verästelter Krystalle vom Schmelzp. 137°.

Die *Acetylverbindung* des Nitrils entsteht leicht beim Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure; aus Eisessig weiße Blättchen vom Schmelzp. 145°.

0,1073 g Subst.: 0,1159 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2NBr_2$ Ber. Br 46,08 Gef. Br 46,18.

[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

Untersuchungen über Dicyclopentadien. II;

von *Heinrich Wieland* und *Franz Bergel*

(in Gemeinschaft mit *Karl Schwarz*, *Rudolf Schepp* und *Lew Fukelman*).

(Eingelaufen am 5. September 1925.)

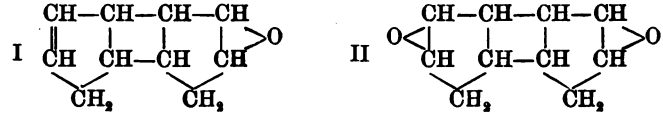
Die weit zurückliegende[1]) erste Bearbeitung des in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerten Kohlenwasserstoffs ist von den in der Überschrift genannten Mitarbeitern fortgesetzt worden mit dem Ziel, seine Konstitution auf dem Wege des

[1]) B. 39, 1492 (1906).

Digitized by Google

Abbaus aufzuklären. Ein Teil der hier wiederzugebenden Befunde liegt in der Dissertation von K. Schwarz (München 1913) vor. Ihre Nachprüfung und experimentelle Fortführung ist in den letzten 3 Jahren erfolgt.

Alle Versuche, die zwei Doppelbindungen, die das Dicyclopentadien zweifellos enthält — es werden bei der katalytischen Hydrierung 2 Mole Wasserstoff aufgenommen, auch die hier zu beschreibenden Reaktionen tun dies dar — oxydativ aufzusprengen, waren erfolglos. In allen Fällen, sei es bei Anwendung von Permanganat, Ozon, Chromsäure und andern Oxydationsmitteln, sei es auf dem Wege der katalytischen Autoxydation, entstehen gelb bis braun gefärbte, anscheinend höher molekulare Säuren, aus denen nichts Brauchbares herauszuarbeiten war. Die Ursachen für dieses eigentümliche Verhalten sind nicht recht verständlich. Die Einwirkung von Benzopersäure nach Prileschajew lieferte Herrn Schepp[1]) zwar die beiden zu erwartenden Oxyde $C_{10}H_{12}O$ (I) und $C_{10}H_{12}O_2$ (II), aber sie widerstanden dem weiteren Eingriff.

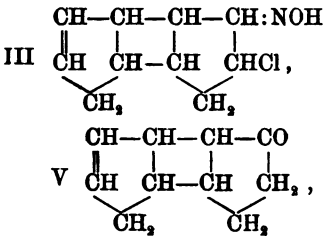


Mit besserem Erfolg war das Ringsystem des schwer zu behandelnden Kohlenwasserstoffs von den ungesättigten Oximen aus anzufassen, die ich aus dem Anlagerungsprodukt von Nitrosylchlorid an Dicyclopentadien erhalten hatte. Die verlustreiche Umwandlung des dimeren Bisnitrosochlorids in das monomolekulare Nitrosochlorid des Dicyclopentadiens (III) hat Herr Fukelman auf den doppelten Ertrag gesteigert. Auch dessen Überführung in das Oxim des Keto-dihydro-dicyclopentadiens (IV) ließ sich nahezu quantitativ gestalten. Durch hydrolytische Spaltung mit Säure wird das chlorfreie Oxim in wenig glatter Reaktion in das angestrebte ungesättigte Keton (V) $C_{10}H_{12}O$ übergeführt, einen mit Wasserdampf leicht flüchtigen, krystallisierten, campherähnlichen Stoff, der durch katalytische Hydrierung leicht in das gesättigte Keton $C_{10}H_{14}O$ (VI) verwandelt werden konnte.[2])

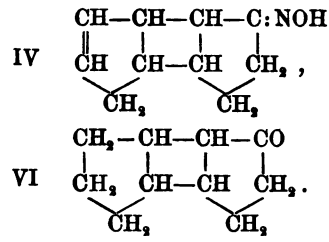
[1]) Dissertation Freiburg 1923 (ungedruckt).

[2]) Die Stellung von =NOH und =O ist nicht bewiesen; die Haftung am Nachbar-C-Atom wäre auch möglich.

Digitized by Google



III

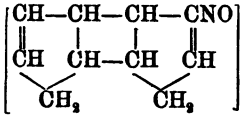


IV

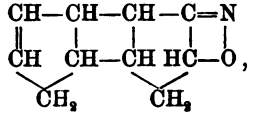
V

VI

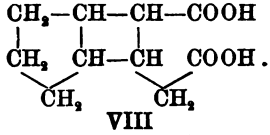
Während auf dem beschriebenen Wege das ungesättigte Keton nicht direkt in reinem Zustand erhalten werden kann, sondern erst durch Zerlegung seines schön krystallisierten *Semicarbazons*, gelangt man aus dem schon früher beschriebenen sogenannten unechten Oxim des Keto-dicyclopentadiens (VII) durch Umsetzung mit starker Salzsäure und Zinkstaub alsbald zu der krystallisierten Verbindung. Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Ketone ergab sich aus der Identität der beiden Oxime und Semicarbazone.



oder



VII



VIII

Das hydrierte Keton $C_{10}H_{14}O$ (VI) läßt sich mit starker Salpetersäure unter Aufspaltung des die Carbonylgruppe tragenden Ringes zu einer bicyclischen Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ (VIII) oxydieren. Damit ist zum erstenmal das Ringsystem des Dicyclopentadiens aufgesprengt.

Die Stabilität des Tetramethylenrings ist im ungesättigten Keton (V) weit größer als im Kohlenwasserstoff. Während dieser schon beim Siedepunkt (170°) zu Cyclopentadien depolymerisiert wird, läßt sich das Keton fast ganz unzersetzt durch ein mit Tonscherben beschicktes, auf 400° erhitztes Rohr destillieren. Die erwartete Spaltung in Cyclopentadien und Cyclopentenon tritt nicht ein (Dissertat. Schwarz 1913). Die gleiche Beobachtung ist in der Zwischenzeit von Staudinger und Rheiner[1]) am Dihydrodicyclopentadien gemacht worden.

Obwohl die Untersuchungen von Stobbe, Störmer und Staudinger über analoge Polymere für das Dicyclopentadien die

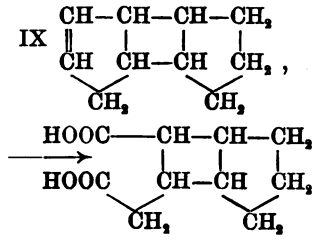
[1]) Helv. VII, 23 (1924).

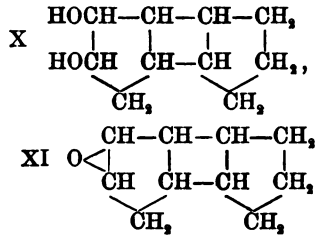
Digitized by Google

von Krämer und Spilker aufgestellte und auch hier benützte Strukturformel sehr wahrscheinlich machen, werden sich die Resultate des begonnenen Abbaus erst dann zum Beweis verdichten, wenn auch die Natur der zweiten Molekülhälfte in gleicher Weise aufgeklärt ist.

Diesen Beweis hat F. Bergel auf folgendem Weg zu führen gesucht. W. Wenner hat das ungesättigte Keton $C_{10}H_{12}O$ (V) über sein Semicarbazon nach der Methode von Kishner-Wolff in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ übergeführt, der mit dem inzwischen von Staudinger und Rheiner durch partielle Hydrierung von Dicyclopentadien erhaltenen *Dihydrodicyclopentadien* (IX) identisch ist. Wenn nun der ungesättigte Ring in diesem Kohlenwasserstoff, der zweifellos noch das Gerüst des Dicyclopentadiens besitzt, in derselben Weise umgeformt werden kann, wie dies oben für den im Dihydro-dicyclopentadien gesättigten Ring geschildert ist und wenn das so dargestellte gesättigte Keton und die daraus zu erhaltende Dicarbonsäure mit den beschriebenen Verbindungen identisch sind, dann ist die symmetrische Formel des Dicyclopentadiens nach Krämer und Spilker bewiesen.

Die Synthese eines Ketons nach dem beim Dicyclopentadien angewandten Verfahren gelang nicht, da sich Nitrosylchlorid nicht an den dihydrierten Kohlenwasserstoff zur Anlagerung bringen ließ. Auch von dessen schön krystallisiertem Dibromid aus zum Keton zu gelangen, bereitete Schwierigkeiten. Wir sind daher darauf ausgegangen, das *Glykol* (X) zu gewinnen und durch dessen Oxydation zur Säure vorzudringen.





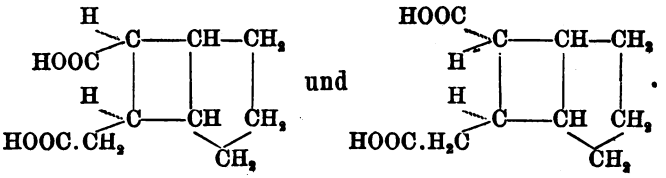
Für die Darstellung des Glykols standen zwei Wege offen: Einmal die Hydrolyse des Dibromids, die wir über das Diacetat gehen ließen und zweitens die Hydratation des Oxyds (XI), das leicht aus Dihydro-dicyclopentadien und Benzopersäure zugänglich

Digitized by Google

war. Nach den beiden Methoden wurden zwei verschiedene, schön krystallisierte Glykole erhalten, die zweifellos im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander stehen. Aus den wertvollen Untersuchungen von Böeseken und seinen Schülern geht hervor, daß cyclische Äthylenoxyde in der Regel zu *trans*-Glykolen hydrolytisch aufgespalten werden und wir fügen daher unser, aus dem Oxyd hervorgegangenes, höher schmelzendes Glykol (Schmelzp. 118°) der *trans*-Reihe ein.[1])

Durch Oxydation der beiden Glykole mit Permanganat entstand die gleiche Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$, aber sie war zu unserer Überraschung nicht identisch mit der Dicarbonsäure, die wir oben durch oxydative Aufspaltung der andern Seite des Moleküls erhalten hatten. Ihr Schmelzpunkt lag um 70° tiefer und ihre Löslichkeit war größer als die der isomeren Säure.

Als nächstliegende Erklärung für die Isomerie ergibt sich der Gedanke an eine *cis-* und *trans*-Lagerung der sauren Gruppen des aufgespaltenen Rings am Cyclobutansystem, gemäß dem Schema:



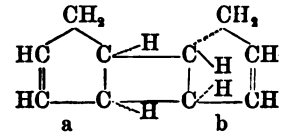
Nach der von Aschan[2]) aufgestellten und neuerdings von Hückel[3]) bestätigten Regel sollte sich, wenn diese Annahme zutrifft, je nach der Lage des Gleichgewichts die eine Säure zur andern umlagern lassen, da eine Enolisation der einen Carboxylgruppe gegen den Ring hin möglich ist. Es ist uns indessen nicht gelungen, nach der Baeyerschen Methode, durch Erhitzen unserer niedriger schmelzenden (vermutlichen *cis-*) Säure mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr die höher schmelzende zu erhalten. Die Säuren werden unter den anzuwendenden Bedingungen zum großen Teil verharzt; wir konnten in einem Versuch mit der höher schmelzenden Säure lediglich feststellen, daß der Schmelzpunkt des isolierbaren Reaktionsprodukts um

[1]) Schmelzpunkt des *cis*-Isomeren 80°.
[2]) A. 387, 16 (1912). [3]) B. 58, 447 (1925).

Digitized by Google

30—40° gefallen war, daß sich also vielleicht die *isomere*-Säure teilweise gebildet hatte. Uns der von Hückel neuerdings (a. a. O.) angewandten Methode der Umlagerung des Esters mit Natriumäthylat zu bedienen, hatten wir keine Gelegenheit mehr.

Wollte man die wohl wahrscheinlich räumliche Isomerie der beiden Dicarbonsäuren auf das Dicyclopentadien selbst übertragen, so würde sich die nachstehende, räumlich unsymmetrische Formel für den Kohlenwasserstoff ergeben:

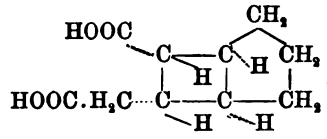


a b

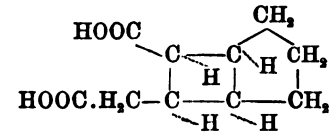
Aus der Aufspaltung des Rings a würde die *cis*-Säure, aus der von b die *trans*-Säure hervorgehen.

Unter Beibehaltung der strukturell und sterisch symmetrischen Formel von Krämer und Spilker geben wir jedoch folgender Annahme den Vorzug. Die Umlagerung von *cis* zu *trans* trifft das Keton $C_{10}H_{14}O$ (VI), das, bei seiner Bildung längere Zeit dem katalytischen Einfluß von Säuren ausgesetzt, möglicherweise schon selbst der *trans*-Reihe angehören, bei der langen Einwirkung von starker Salpetersäure aber sehr wohl diese Umlagerung erfahren könnte.

Weniger wahrscheinlich ist die Deutung der Isomerie der beiden Säuren aus den *cis-trans*-Formeln c und d, die den Verhältnissen in der *Truxillsäuregruppe* nachgebildet sind:



c



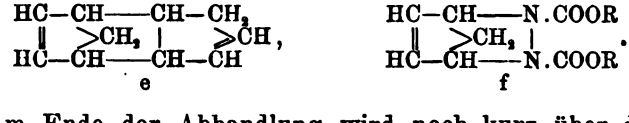
d

Hier müßte auf dem Weg der Bildung einer der beiden Säuren Konfigurationsänderung durch „Umklappen" erfolgen, da für das Bestehen einer solchen Isomerie beim Dicyclopentadien selbst keine Unterlagen vorhanden sind. Wollte man aber die Formel von Krämer und Spilker aufgeben, so könnte an ihre Stelle höchstens eine asymmetrische (e) treten[1]), die der von

[1]) B. 39, 1492 (1906). Die analoge, aber symmetrische, durch beiderseitige 1,4-Addition zweier Cyclopentadien-Moleküle entstehende Formel ist in der Dissertation von Veraguth, München 1905, aufgestellt; sie kommt hier nicht in Betracht.

Digitized by Google

Diels[1]) für das Additionsprodukt von Azodicarbonester an Cyclopentadien (f) entspräche.



e f

Am Ende der Abhandlung wird noch kurz über die *Einwirkung* von *Ammoniak* und *Aminen* auf das *mono-Nitrosochlorid* des Dicyclopentadiens berichtet.

Versuche.

Das Ausgangsmaterial. Das von den Rütgerswerken A.-G. gelieferte Dicyclopentadien war bei mehreren Präparaten nicht einheitlich fest durchkrystallisiert, sondern bestand bei 20° zu gut einem Drittel aus Flüssigkeit. Die flüssige Phase wurde abgetrennt und im Vakuum rektifiziert. Sie zeigte denselben Siedepunkt, wie das reine, feste Dicyclopentadien, nämlich 56°/13 mm. Fast bis auf den letzten Tropfen ging die Substanz innerhalb eines halben Grades über. Beim Abkühlen krystallisiert aus dem flüssigen Präparat Dicyclopentadien aus. Eine vergleichende Darstellung von Dicyclopentadien-bis-nitrosochlorid aus den beiden Präparaten (flüssig und fest) lieferte, dreimal mit verschiedenem Material durchgeführt, genau dieselbe Menge, und zwar über 90 Proc. d. Th., an Reaktionsprodukt. Von dem von Staudinger u. Rheiner[2]) beschriebenen isomeren Dicyclopentadien, dessen Siedep. zu 68—70°/12 mm angegeben wird, konnten wir keine Spur antreffen, wir finden vielmehr, daß auch der bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoff praktisch einheitliches Dicyclopentadien darstellt.

Die Herabsetzung des Erstarrungspunkts wird durch sehr kleine Mengen einer Beimischung von ähnlichem Siedepunkt bedingt. Wir haben nämlich gefunden, daß Dicylopentadien eine sehr hohe Gefrierpunktskonstante besitzt, ähnlich wie der Campher, so daß schon geringfügige Beimengungen genügen, ein Präparat bei Raumtemperatur flüssig zu erhalten.

Einige kryoskopische Bestimmungen führen für die Konstante des Dicyclopentadiens (Schmelzp. 32,5°) zum Durchschnittswert 41 (Campher 40).

[1]) A. **443**, 242 (1925).
[2]) Helv. VII., 23 (1924).

Digitized by Google

Methode nach Rast:

Diphenylamin:	0,0103 g in 0,2744 g	Dicyclopentadien	$\Delta = 9°$
	0,0101 g „ 0,4205 g	„	$\Delta = 5{,}7°$
Naphtalin:	0,0101 g „ 0,4042 g	„	$\Delta = 8°$
	0,0078 g „ 0,5094 g	„	$\Delta = 5°$

Kryoskop. Konst. 40,5, 40,4, 40,9, 41,8.

Verbesserte Darstellung für Dicyclopentadien-mono-nitrosochlorid (III) (Fukelman).

Je 20 g Bisnitrosochlorid werden mit 80 ccm Amylalkohol, in dem die Substanz unlöslich ist, $^3/_4$ Stunden lang im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit saugt man, noch warm, vom Ungelösten ab und kocht diesen Rückstand abermals, und zwar bis zur Lösung, mit der 4 fachen Menge Amylalkohol. Die von mehreren Ansätzen vereinigten Lösungen werden im Vakuum eingedampft. Nachdem der Amylalkohol vollkommen entfernt ist, nimmt man den Rückstand mit Äther auf, der gewöhnlich einige Schmieren ungelöst läßt, dampft den Äther wieder ab und krystallisiert jetzt aus der halben Menge heißen Benzols um. Bei der Abkühlung der Lösung muß man durch Schütteln oder Reiben vermeiden, daß ein fester Klumpen entsteht. Zum Auswaschen des Präparates verwendet man Petroläther, alle anderen organischen Lösungsmittel lösen leicht. Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt 70—80 Proc., an reiner Substanz rund 60 Proc.

Zur Bereitung des Oxims $C_{10}H_{13}ON$ (IV), das schon in der früheren Abhandlung[1]) beschrieben ist, werden 20 g des Mono-nitrosochlorids, in 200 ccm Methylalkohol gelöst, mit 30 ccm Eisessig und 40 g Zinkstaub eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man ab, destilliert den Alkohol weg, versetzt den Rückstand mit Wasser und nimmt in Äther auf. (Mit dem Äther hat man vorher den Reaktionskolben ausgespült.) Die Ätherlösung wird mit Soda entsäuert, dann wird der Äther verdampft. Das Oxim bleibt in beinahe quantitativer Menge zurück und kann durch Destillation (im Säbelkolben) bequem gereinigt werden. Siedep. 130—135°, 2 mm. Erstarrt nach dem Erkalten momentan. Nochmals aus Gasolin umkrystallisiert, schmolz das Oxim bei 89—91° (früher 88° angegeben).

Die Substanz ist so schwach sauer, daß sie ihrer Ätherlösung durch 4 n-Natronlauge nur in geringem Maß entzogen wird.

---

[1]) B. 39, 1496 (1906).

Digitized by Google

Keto-dihydro-dicyclopentadien (Schwarz).

a) *Aus reinem Oxim.* Das Oxim wird in Portionen von je 5 g mit 30 ccm 5 n-Schwefelsäure 3—4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; dann treibt man mit Wasserdampf über, unterbricht aber, nachdem — von 10 g Oxim aus — etwa 300 ccm übergegangen sind, da später das schwerer flüchtige, nicht umgesetzte Oxim überdestilliert, das man zurückgewinnen kann. Man äthert das erste Destillat aus, schüttelt zur Entfernung von vorhandenem Oxim zweimal mit 4 n-Natronlauge und fraktioniert nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Vakuum. Bei 177—178°/140 mm geht das Keton über, der Analyse nach rein, aber nicht erstarrend. Es enthält stets noch eine geringe Beimengung von Oxim, die die Krystallisation verhindert. Daß trotz des flüssigen Zustandes das Keton $C_{10}H_{12}O$ vorliegt, beweist die Rückverwandlung in das Oxim vom Schmelzpunkt 92°.

0,2814 g Subst.: 0,8356 g CO_2, 0,1988 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$ (148)	Ber.	C 81,08	H 8,11
	Gef.	„ 80,98	„ 7,85.

Die Ausbeute geht nicht über 30 Proc. des Oxims hinaus, da bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure viel dunkelbraune Schmieren entstehen.

b) *Aus dem in Alkalien unlöslichen Oxim* (VII). 20 g dieser Verbindung, die in der ersten Abhandlung beschrieben ist, werden in 60 ccm Alkohol gelöst, 50 g Zinkstaub hinzugegeben und dann unter stetem Umschütteln nach und nach 40 ccm konz. Salzsäure. Das Gemisch erhitzt sich unter starker Wasserstoffentwicklung zum Sieden; nachdem sich die Reaktion gemäßigt hat, kocht man 3 Stunden lang auf dem Drahtnetz unter Rückfluß, fügt weitere 25 ccm Säure hinzu und kocht noch 3 Stunden lang. Man treibt dann den Alkohol und das Keton mit Wasserdampf über — im Kolben bleibt das Chlorhydrat der Base —, äthert das Destillat aus, entzieht der Ätherlösung den Alkohol mit Wasser und destilliert schließlich das Keton im Vakuum. Auf das rasche Erstarren des Destillats muß dabei Rücksicht genommen werden. Es sind folgende Siedepunkte festgestellt worden: 102°/12 mm, 136°/50 mm, 151°/78 mm.

Digitized by Google

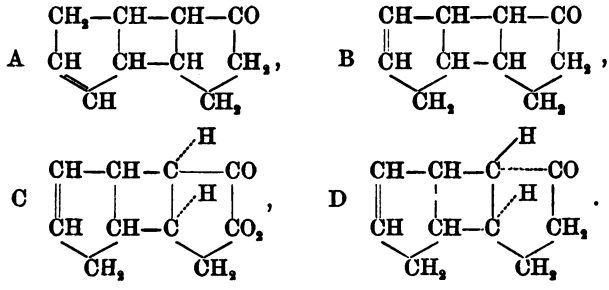
0,1609 g Subst.: 0,4759 g CO_2, 0,1200 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$ (148)	Ber. C 81,08	H 8,11
	Gef. „ 80,74	„ 8,26.

Die Ausbeute beträgt 30—40 Proc.; daneben entstehen Basen. Die Bildung von Schmieren tritt ganz in den Hintergrund.

Das reine Keton sieht genau wie Campher aus, von dem es sich in der Zusammensetzung um 4 H-Atome unterscheidet; es ist eine farblose, weiche krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 83—84° [1]), in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich, nicht in Wasser. Das Keton ist sehr flüchtig und darf nicht im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt werden. In konz. Salzsäure ist es mit grüner Farbe löslich (Halochromie).

Eine merkwürdige Erscheinung, die eine besondere Untersuchung lohnen könnte, wurde an diesem Keton und zwar an allen Präparaten und von mehreren Bearbeitern beobachtet. Die homogene, trockne campherartige Masse der frisch destillierten Substanz zeigt sich, verschlossen aufbewahrt, auch unter CO_2, nach 12 Stunden von einer Flüssigkeit durchtränkt, die sich nach einigen Tagen in so großer Menge ansammelt, daß sie von den in sie eingebetteten Krysallen abgegossen werden kann. Destilliert man die Flüssigkeit von neuem, so geht sie, ohne Vorlauf, restlos beim Siedepunkt des Ketons über und erstarrt wieder vollständig zu dem Stoff, aus dem sie sich gebildet hat. Die Umwandlung beginnt dann aufs neue. Zweifellos liegt hier eine Isomerisation vor, die kaum rein physikalischer Natur sein dürfte. An die Einstellung eines Keto-Enol-Gleichgewichts ist nicht zu denken. Schon die Konstitution des Ketons macht sie unwahrscheinlich, auch zeigt die flüssige Form keine Farbreaktion mit Eisen-3-chlorid. Offenbar ist die flüssige Form bei tiefer, die feste bei höherer Temperatur begünstigt. Man könnte an eine Isomerie, verursacht durch die Verschiebung der Doppelbindung im anderen Fünfring denken (A und B), aber auch eine *cis-trans*-Isomerie (C und D), die über das Enol ginge, wäre nicht auszuschließen, erscheint sogar wahrscheinlicher. Vgl. S. 17/18.



[1]) Die Schmelze erstarrt beim Erkalten wieder sehr rasch.

Digitized by Google

Mit Hydroxylamin wird das Oxim in ganz reiner Form (Schmelzp. 93—94°) zurückgebildet.

Dibromid des Ketons. 1,5 g Keton, in Chloroform gelöst, werden mit einer Chloroformlösung von 1,6 g Brom unter starker Außenkühlung zusammengebracht. Die Entfärbung geht ohne HBr-Entwicklung vor sich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Dibromid krystallisiert zurück. Es werden durch Digerieren mit Alkohol anhaftende Schmieren entfernt, dann krystallisiert man aus wenig Alkohol um, zur Analyse nochmals aus wenig Aceton. Schmelzp. 142°.

0,1788 g Subst.: 0,2220 g AgBr.

$C_{10}H_{12}OBr_2$ (208) Ber. Br 51,95 Gef. Br 52,84.

Tribromverbindung. Läßt man Brom im Überschuß (4 g auf 2 g Keton) ohne Kühlung einwirken, so bildet sich unter HBr-Entwicklung *Keto-tribrom-tetrahydro-dicyclopentadien.* Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 186°.

0,1565 g Subst.: 0,2288 g AgBr.

$C_{10}H_{11}OBr_3$ (387) Ber. Br 62,02 Gef. Br 62,24.

Diese Tribromverbindung ist auffallend beständig gegen Alkalien und hält ihr Brom so fest, daß selbst nach $2^1/_2$ stündigem Kochen mit methylalkoholischem Kali die Hauptmenge wieder unverändert zurückgewonnen wurde. Schmelzp. 186° (Gef. Br 62,55 Proc.).

Keto-tetrahydro-dicyclopentadien (VI).

Die Hydrierung des ungesättigten Ketons wurde in verdünnt alkoholischer Lösung (auf 5 g je 30 ccm Alkohol und Wasser) mit Palladiumchlorürlösung und wenig Gummi arabicum nach Skita durchgeführt (Schwarz), oder in ätherischer Lösung mit Palladiumschwarz (Schepp). Die vollendete H_2-Aufnahme wird an der Beständigkeit des Produktes gegen Permanganat erkannt. Man verdampft das Lösungsmittel und destilliert das hydrierte Keton im Vakuum. Siedep. 100°/12 mm. In seinem äußeren Habitus und in seinen Löslichkeitsverhältnissen, auch im Geruch, ist das gesättigte Keton dem ungesättigten zum Verwechseln ähnlich; die Verflüssigungserscheinung zeigt es jedoch *nicht.* Auch wird es, wie erwähnt, von Permanganat nicht angegriffen und nimmt in der Kälte kein Brom auf.

Digitized by Google

0,2066 g Subst.: 0,6034 g CO_2, 0,1733 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$ (150)	Ber. C 80,00	H 9,33
	Gef. „ 79,67	„ 9,32.

Aufspaltung des Ketons $C_{10}H_{14}O$ zur ?trans-Säure $C_{10}H_{14}O_4$ (VIII) (Schepp).

5 g des hydrierten Ketons werden in einem kleinen Rundkolben mit eingeschliffenem Kühlrohr mit der Mischung von 10 ccm Salpetersäure (D 1,4) und 5 ccm der Säure von D 1,5 auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfangs heftige Reaktion mäßigt sich bald, das Keton wird von der Säure aufgenommen und nach $1^1/_2$ Stunden ist die Oxydation beendet. Die Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden, wird im Vakuum-Exsiccator über angefeuchtetem Ätzkali und konz. Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser digeriert, dann abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen, in großen schönen Prismen krystallisierenden Säure liegt bei 200° (unter Aufschäumen und Dunkelfärbung).

0,1041 g Subst.: 0,2320 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198)	Ber. C 60,61	H 7,1
	Gef. „ 60,80	„ 7,3.

Titration: 0,044 g Subst.: 4,64 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Äquivalent Ber. 99, Gef. 95.

Semicarbazon des Ketons $C_{10}H_{12}O$ (Fukelman).

2 g Keton, in wenig Alkohol gelöst, werden mit der konz. wäßrigen Lösung von 3 g salzsaurem Semicarbazid und 3,5 g Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten oder — wenn zuviel Alkohol verwendet wurde — nach dem Einengen im Exsiccator krystallisiert das Semicarbazon aus und wird aus 50-proc. Alkohol umgereinigt. Die Mutterlaugen von der Darstellung werden abermals auf dem Wasserbad erhitzt und liefern eine weitere Krystallisation. Ausbeute 70—90 Proc. d. Th. Schmelzp. 211°.

4,118 mg Subst.: 0,743 ccm N (14,5°, 731 mm).

$C_{11}H_{15}ON_3$ (205)	Ber. N 20,49	Gef. N 20,57.

Das Semicarbazon wird durch Kochen mit wäßriger Oxalsäure oder 4 n-Schwefelsäure wieder in das Keton zurück-

Digitized by Google

gespalten, das mit den Wasserdämpfen abdestilliert und schon im Kühler zu Krystallen erstarrt. Mat hat diesen Prozeß durchgeführt, um das nicht fest werdende Präparat vom Keton $C_{10}H_{12}O$ als solches zu identifizieren und zu reinigen; dessen Semicarbazon war mit dem beschriebenen identisch.

Auch das über das mehrfach umkrystallisierte Semicarbazon gereinigte und nach der Destillation (102—103°/12 mm) vollkommen *feste Keton* zeigte die Erscheinung des Flüssigwerdens und der durch erneute Destillation wiederkehrenden Verfestigung.

Umwandlung des Semicarbazons in Dihydro-dicyclopentadien (IX).

In einem Bombenrohr wurden 0,35 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst; dazu fügte man 1 g des Semicarbazons und erhitzte nach dem Zuschmelzen 5 Stunden auf 160—170°. Der Rohrinhalt wurde mit Wasserdampf destilliert, der im Destillat ausgeschiedene krystallisierte Körper nach dem Trocknen aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 44° (statt 47°).

Bei der Wiederholung des Versuchs (Bergel) führte man den entstandenen Kohlenwasserstoff, in Chloroform gelöst, in sein *Dibromid* über. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (i. V.) bleibende Rückstand erreichte durch Umkrystallisation aus Methylalkohol den richtigen Schmelzp. 62,5°. Mischprobe.

Die isomere (*? cis-*) Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ (F. Bergel).

Dihydro-dicyclopentadien-dibromid.

Die Hydrierung des Dicyclopentadiens erfolgte mit Palladiumschwarz. 10 g $C_{10}H_{12}$ in 10 ccm Äther, 0,4 g Pd. Dauer für Aufnahme von 1 H_2 eine Stunde. Siedepunkt des Dihydrokörpers 67—68°/14 mm (im Schwertkolben destilliert). Schmelzp. 47°.[1]) Ausbeute fast quantitativ.

10 g nehmen, in Chloroform gelöst, bei mäßiger Kühlung 12 g Brom auf und liefern fast ohne Verlust die zu erwartende Menge an Dibromid, das aus Methylalkohol gereinigt wird. Schmelzp. 62,5°.

$C_{10}H_{14}Br_2$ (294) Ber. Br 54,3 Gef. Br. 54,26, 54,59.

[1]) Staudinger u. Rheiner (Helv. VII, 27 [1924]) geben den Schmelzpunkt zu 57° an. Die Siedetemperatur ist mit 103—105°/12 mm, wohl aus Versehen, um rund 40° zu hoch angegeben.

Digitized by Google

Dihydro-dicyclopentadien-cis-glykol (X).

Wenn man 10 g des Dibromids in wenig Eisessig mit 18 g fein gepulvertem Silberacetat 2—3 Stunden unter Rückfluß kocht, den Eisessig im Vakuum abdestilliert, ausäthert, mit Soda entsäuert, so kann man im Rückstand das *Acetat des Bromhydrins* isolieren. Siedepunkt 168—169°/13 mm. Das krystallisierte Destillat wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 83,5°. Ausbeute 30 bis 40 Proc. d. Th.

4,400 mg Subst.: 8,457 mg CO_2, 2,455 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}O_2Br$ (273)	Ber. C 52,74	H 6,23
	Gef. „ 52,44	„ 6,24.

Setzt man die Einwirkung des Silberacetats 15 Stunden lang fort und kocht dann mit weiteren 15 g Silberacetat abermals 15 Stunden lang, so entsteht das *Diacetat*, das in gleicher Weise isoliert, bei 182—184°/20 mm als farbloses Öl übergeht. Die Ausbeute ist mäßig. Durch längeres Kochen mit 2,5-proc. methylalkoholischer Salzsäure wird der Ester verseift. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das *cis-Glykol* als bald krystallisierende Masse in guter Ausbeute zurück. Aus Petroläther erhält man die Verbindung rein. Farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 80°.

3,865 mg Subst.: 10,13 mg CO_2, 3,309 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ (148)	Ber. C 71,38	H 9,59
	Gef. „ 71,50	„ 9,58.

Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, weniger leicht in Wasser.

? cis-Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ (VIII) aus *cis*-Glykol.

Die kalt gesättigte wäßrige Lösung von 2 g des Glykols wird unter Eiskühlung nach und nach mit 70 ccm kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt; das Gemisch bleibt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Alsdann saugt man die farblos gewordene Lösung vom Braunstein ab, wäscht diesen mit warmem Wasser aus und engt die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad ein. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird mehrere Male ausgeäthert, der krystallisiert zurückbleibende Inhalt der Ätherlösung wird aus heißem Wasser umkrystallisiert, bis der Schmelzp. 133,5° erreicht ist. Die erhaltene Säure

Digitized by Google

erwies sich durch Eigenschaften und Mischschmelzpunkt als identisch mit der Säure aus *trans*-Glykol, die analysiert und nachher beschrieben ist.

Mit Diazomethan in ätherischer Lösung wird die Säure quantitativ verestert. Der *Dimethylester* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 134—135°/13 mm.

Dihydro-dicyclopentadien-oxyd (XI).

4 g Dihydro-dicyclopentadien werden mit der Lösung von 5 g Benzopersäure in Chloroform 20 Stunden lang stehen gelassen. Dann schüttelt man mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nach dem Wegdampfen des Chloroforms den Rückstand im Vakuum (Schwertkolben). Siedep. 97—98°/14 mm. Aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmelzp. 91,5°. Ausbeute 80—90 Proc. d. Th. Der Geruch erinnert an den des isomeren Ketons, ist aber herber.

0,1268 g Subst.: 0,3716 g CO_2, 0,1096 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$ (150)	Ber. C 79,95	H 9,39
	Gef. „ 79,94	„ 9,68.

Dihydro-dicyclopentadien-trans-glykol (X).

Das Oxyd wird mit der 10 fachen Menge Wasser, das mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert ist, 12 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren bringt man die neben braunen Schmieren ausgeschiedenen Krystalle durch Erwärmen wieder in Lösung, gießt vom Ungelösten ab, wäscht mit warmem Wasser nach, dampft die wäßrige Lösung im Vakuum ein und krystallisiert den Rückstand bis zum Schmelzp. 118° aus niedrig siedendem Petroläther um. Farblose Blättchen. Ausbeute 30—40 Proc. d. Th.

3,850 mg Subst.: 10,064 mg CO_2, 3,227 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168)	Ber. C 71,38	H 9,59
	Gef. „ 71,31	„ 9,38.

? cis-Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ (VIII) aus *trans*-Glykol.

Darstellung wie bei der Oxydation des *cis*-Glykols beschrieben. Das *trans-Glykol* ist in Wasser etwas schwerer löslich als jenes. Schmelzpunkt der Säure 133,5°.

Digitized by Google

4,127 mg Subst.: 9,195 mg CO_2, 2,715 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198)	Ber. C 60,60	H 7,07
	Gef. „ 60,76	„ 7,36.

Titration: 25,53 mg Subst.: 5,05 ccm $^n/_{20}$-NaOH.

Äquivalent	Ber. 99	Gef. 99.

Die *cis*-Dicarbonsäure ist in kaltem Wasser leichter löslich als die höher schmelzende isomere.

Die Oxyde der Dicyclopentadien-Reihe (R. Schepp).

Benzopersäure. Bei der Darstellung des Natriumsalzes durch Spaltung von Benzoylperoxyd verwenden wir als Lösungsmittel anstatt Äther Benzol. Die Ausbeute wird dadurch auf 85 Proc. d. Th. gesteigert, außerdem vermeidet man den nach der alten Methode nötigen großen Ätherverbrauch. Benzoylperoxyd ist in Benzol leicht löslich.

Man bringt das Peroxyd in der erforderlichen Menge Benzol (über Natrium getrocknet) in Lösung, löst etwas mehr als $^1/_{10}$ seines Gewichts an Natrium (1 g-Atom) in der 18 fachen Menge absoluten Alkohols und läßt dann die stark gekühlte Äthylatlösung in die durch Eiswasser gekühlte Benzollösung langsam unter Schütteln einfließen. Das gefällte Natriumperbenzoat wird abgesaugt, zweimal mit Äther gewaschen, vom Filter weg in der notwendigen Menge Eiswasser gelöst und im Scheidetrichter nach Zugabe von Eisstückchen über Chloroform mit einem kleinen Überschuß 2 n-Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Persäure wird sofort ins Chloroform hineingeschüttelt. Vor der Verwendung wird der Persäuregehalt der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung jodometrisch bestimmt.

Dicyclopentadien-oxyd (I).

5 g Dicyclopentadien werden, in Chloroform gelöst, mit einer 6,5 g Benzopersäure enthaltenden Chloroformlösung versetzt. Nach 12 Stunden ist die Persäure verbraucht. Man entfernt die Benzoesäure mit verdünnter Natronlauge und dampft nach dem Trocknen mit Calciumchlorid das Chloroform im Vakuum ab.

Der gelbliche, wachsartige Rückstand wird bei 16 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge, im Ansatzrohr — das deshalb genügend weit sein muß — erstarrend, bei 120° übergeht. Ausbeute 70 Proc. d. Th.

0,1035 g Subst.: 0,3081 g CO_2, 0,0786 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$ (148)	Ber. C 81,0	H 8,1
	Gef. „ 81,2	„ 8,5.

Das Oxyd ist dem beschriebenen, mit ihm isomeren, un-

Digitized by Google

gesättigten Keton außerordentlich ähnlich, eine farblose, weiche, krystallinische Masse vom Habitus des Camphers. Sein Schmelzpunkt liegt bei 64°, der Siedepunkt um einiges höher als der des Ketons. Auch im Geruch sind die beiden Stoffe kaum voneinander zu unterscheiden. Naturgemäß reagiert das Oxyd nicht mit Hydroxylamin und den anderen Ketonreagenzien. Die beim Keton beobachtete Verflüssigung tritt hier nicht ein. Ein Nitrosochlorid ließ sich nicht erhalten, während glatt 1 Mol Brom angelagert wurde.

Dicyclopentadien-glykol.

2 g des Monoxyds werden mit 10 ccm Wasser 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Die wäßrige Lösung wird von den gebildeten braunen Schmieren, die man mit Wasser nachwäscht, abgegossen und erschöpfend ausgeäthert. Der Äther hinterläßt das krystallisierte Glykol, das aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bei 120° schmilzt. In krystallisiertem Zustand ist es in Äther ziemlich schwer löslich, leicht in Wasser. Es dürfte das *trans*-Glykol vorliegen.

0,1024 g Subst.: 0,2710 g CO_2, 0,0768 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166)	Ber. C 72,3	H 8,4
	Gef. „ 72,2	„ 8,4.

Dicyclopentadien-dioxyd (II).

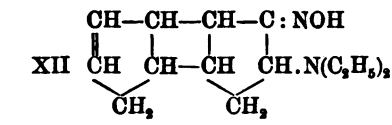
8 g des Kohlenwasserstoffs wurden, wie oben, mit 20 g Benzopersäure in Chloroformlösung durch längeres Stehen zur Umsetzung gebracht. Nachdem aller aktive Sauerstoff verbraucht war, schüttelte man mit Natronlauge die Benzoesäure heraus, und trieb nach dem Verdampfen des Chloroforms das gleichzeitig gebildete und flüchtige Monoxyd mit Wasserdampf über (aus dem Destillat lassen sich 60 Proc. d. Th. davon isolieren). Der Rückstand von der bald unterbrochenen Wasserdampfdestillation wurde mit Äther ausgeschüttelt; der Rückstand dieser Lösung war eine krystallinische, mit Öl durchtränkte Masse, aus der das Dioxyd durch Anreiben mit wenig Alkohol frei gemacht wurde. Aus Petroläther große farblose Prismen vom Schmelzp. 165°. Ausbeute etwa 20 Proc. d. Th.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164)	Ber. C 73,2	H 7,3
	Gef. „ 73,32	„ 7,4.

Digitized by Google

Umsetzung von Dicyclopentadien-mono-nitrosochlorid mit NH_3 und Aminen (K. Schwarz).

Das sehr reaktionsfähige Chlor des Mono-nitrosochlorids setzt sich leicht mit Ammoniak und Aminen um. Während die Reaktion mit Diäthylamin in eindeutiger Weise zu der tertiären Oximbase XII führt, treten mit Ammoniak verschiedene Produkte auf, die nicht erschöpfend studiert wurden. Wir beschreiben nur das sekundäre Amin XIII, eine schwache Base und verweisen im übrigen auf die Dissertation von K. Schwarz. München 1913.



Zur Darstellung der sekundären Base XIII werden 10 g des monomolekularen Nitrosochlorids, in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Es scheiden sich bald Krystalle ab, deren Menge sich nach dem Stehen der Lösung über Nacht stark vermehrt hat. Sie werden nach dem Absaugen aus heißem Alkohol, in dem die Substanz auch in der Siedehitze schwer löslich ist, umkrystallisiert. Lange, spitze, farblose, zuweilen strahlenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzp. 201—202° (u. Zers.).

0,1539, 0,1644 g Subst.: 0,4012, 0,4282 g CO_2, 0,1054, 0,1120 g H_2O. — 0,1336, 0,1491 g Subst.: 15,9 ccm N (19,5°, 706 mm), 16,6 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{20}H_{26}O_2N_2$	Ber. C 70,79	H 7,37	N 12,38
	Gef. „ 71,09, 71,05	„ 7,60, 7,54	„ 12,65, 12,12.

Mol.-Gew. (in Eisessig) Ber. 339 Gef. 373, 374.

In absolutem Alkohol suspendiert, geht die Base mit alkoholischem Kali in Lösung, in verdünnter Salzsäure löst sie sich nicht.

Base XII. 5 g Nitrosochlorid werden mit 4,5 g Diäthylamin in alkoholischer Lösung wie oben umgesetzt. Die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Krystalle werden mit Wasser von Diäthyl-ammoniumchlorid befreit, dann löst man in verdünnter Salzsäure und fällt aus der filtrierten Lösung die

Digitized by Google

Base mit Soda wieder aus. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung besitzt nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz den Schmelzp. 96—97°.

0,1524 g Subst.: 0,4002 g CO_2, 0,1323 g H_2O. — 0,1603 g Subst.: 18,0 ccm N (23°, 718 mm).

$C_{14}H_{22}ON_2$ (234)	Ber. C 71,79	H 9,40	N 11,97
	Gef. „ 71,59	„ 9,64	„ 11,90.

Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. III[1]);

von *Heinrich Wieland*, *Hugo vom Hove* und *Karl Börner*.

(Eingelaufen am 20. September 1925.)

In der letzten Mitteilung über diesen Gegenstand wurde aus der thermischen Spaltung der *Aryl-azo-triphenylmethane*, z. B. $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$ abgeleitet, daß die *freien Arylradikale*, wie C_6H_5, die nach Abstoßung des Stickstoffs neben *Triphenylmethyl* hier primär auftreten, sich nicht durch gegenseitige Polymerisation zu *Di-arylen* absättigen. Sie stabilisieren sich vielmehr mit Wasserstoff, den sie irgendeinem, nicht bekannten Bestandteil des Reaktionsgemisches entreißen und wurden demgemäß bei der Zersetzung der verschiedenen Aryl-azokörper in Gestalt von *Benzol*, *Chlorbenzol* und *Nitrobenzol* vorgefunden.

Der leichte Nachweis des Triphenylmethyls und seine Isolierung als Peroxyd läßt bei der Zersetzung von Azo-triphenylmethanverbindungen der allgemeinen Form $(C_6H_5)_3C.N:N.R$ den sicheren Schluß zu, daß neben dem Radikal Triphenylmethyl auch das Radikal R primär auftreten muß, und es besteht daher in weiterem Umfang die Möglichkeit, die Reaktionsweise und die Veränderung verschiedenartiger Radikale kennenzulernen. Verschiedene Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Dar-

[1]) I. u. II. Abhandlung, B. 48, 1098 (1915); 55, 1816 (1922).

Digitized by Google

stellung und die Spaltungsvorgänge von Verbindungen der *Acyl-azo-triphenylmethan*-Reihe.

Das Interesse konzentriert sich hier auf das Verhalten der bei der thermischen Zersetzung zu erwartenden *Säureradikale* und es sind im wesentlichen vorerst die aromatischen Säurereste, die wir über die Azobrücke mit Triphenylmethyl kombiniert haben. Am ausführlichsten haben wir uns mit dem *Benzoyl-azo-triphenylmethan* $(C_6H_5)_3.C.N:N.CO.C_6H_5$ beschäftigt, im Hinblick darauf, etwas über das klassische Radikal *Benzoyl* zu erfahren.

Zur Darstellung dieser bisher nicht bekannten Verbindungen kondensierte man das Säurehydrazid mit Triphenylchlormethan, z. B.

$$(C_6H_5)_3.CCl + H_2N.NH.CO.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3C.NH.NH.CO.C_6H_5$$

und dehydrierte die meist leicht gewinnbare Hydrazoverbindung mit einem geeigneten Oxydationsmittel; am besten hat sich rotes Blutlaugensalz bewährt. Bei der sehr bedeutenden Zersetzlichkeit der Acyl-azokörper waren vielfach große experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden. Es sind außer dem erwähnten Benzoylderivat die folgenden Verbindungen der Gruppe dargestellt und untersucht worden:

p-Brombenzoyl-, *p-Toluyl-*, *p-Dimethylamino-benzoyl-azo-triphenylmethan*, *Benzoyl-*, *p-Dimethylamino-benzoyl* und *p-Toluyl-azo-p-tritolylmethan* $(H_3C.C_6H_4)_3C.N:N.CO.C_6H_4.CH_3$.

Ferner wurden als erste Derivate mit aliphatischem Acyl der Triphenylmethyl- und der homologe p-Tritolylmethyl-azo-carbonester $(C_6H_5)_3.C.N:N.COOC_2H_5$ in die Untersuchung einbezogen.

Der Ersatz von Aryl durch Acyl hat eine erhebliche Verminderung der Beständigkeit des Moleküls zur Folge. Der Austritt des Stickstoffs erfolgt viel leichter als dort, meist schon allmählich aus der kalten Lösung des Acyl-azokörpers. Auch die festen Stoffe sind nur sehr begrenzt haltbar. Diese Labilität hängt sicherlich in erster Linie mit der geringen Haftfestigkeit des Triphenyl-methylrestes zusammen, denn die durch zwei Säurereste substituierte Azogruppe bildet eine Körperklasse von ziemlich großer Beständigkeit. Dies gilt z. B. für die *Azodicarbonester* ROOC.N:N.COOR und auch für das *Azo-dibenzoyl* von Stollé, an dem wir vergebens das Verhalten des aus der

Digitized by Google

thermischen Zersetzung hervorgehenden Benzoylradikals kennenzulernen trachteten. Die nachstehende Beständigkeitsreihe läßt den Einfluß der einzelnen Reste deutlich erkennen.

$(C_6H_5)_3.C.N:N.C(C_6H_5)_3$	Azo-triphenylmethan	nicht existenzfähig
$(C_6H_5)_3.C.N:N.CO.C_6H_5$	Benzoyl-azo-triphenylmethan	sehr unbeständig
$(C_6H_5)_3.C.N:N.C_6H_5$	Phenyl-azo-triphenylmethan	zersetzt sich bei 70 bis 80°
$C_6H_5.CO.N:N.CO.C_6H_5$	Azo-dibenzoyl	unvollst. Zers. bei 135°
$C_6H_5.CO.N:N.C_6H_5$	Benzoyl-azo-benzol	bei 135° beständig
$C_6H_5.N:N.C_6H_5$	Azobenzol	sehr beständig

Die Endprodukte der thermischen Spaltung sind die erwarteten, nämlich die *Acyl-triphenylmethane* oder *Benzpinakoline*, die gemäß der Gleichung

$$(C_6H_5)_3C.N:N.CO.R \longrightarrow (C_6H_5)_3C.CO.R + N_2$$

entstehen und für die in der behandelten Reaktion ein zweckmäßiges präparatives Verfahren gegeben ist. Denn während z. B. aus Phenyl-azo-triphenylmethan das entsprechende Produkt, das Tetraphenylmethan zu nur 2 Proc. gebildet wird, erreicht man hier Ausbeuten von 40—70 Proc. d. Th. Der Zerfall des Triphenylmethyl-azo-carbonesters führt zu *Triphenylessigester*.

Über den Mechanismus der Spaltung.

Genau so wie beim Zerfall der Aryl-azo-triphenylmethane dissoziiert auch hier das Molekül beim Austritt des Stickstoffs unter primärer Bildung der freien Radikale. Dies wurde dadurch festgelegt, daß sich Triphenylmethyl und Tritolylmethyl in Gestalt ihrer Peroxyde isolieren ließen. Aber der Farbton der in Zersetzung begriffenen und der eben zersetzten Lösungen ist nicht der orangerote warmer Triarylmethyllösungen; er ist viel tiefer, intensiv carminrot und dieser intensiv gefärbte Stoff äußert seine Radikalnatur auch dadurch, daß er beim Schütteln mit Luft augenblicklich seine Farbe verliert. Es liegt die Annahme nahe, daß in diesen tieffarbigen Substanzen die freien Benzoylradikale vorliegen. Aber einen sicheren Beweis für diesen Tatbestand haben wir bei der großen Zersetzlichkeit der Lösungen vorerst nicht erbringen können. Auch bei strengem Ausschluß von Luft verblaßt die Farbe nach und

Digitized by Google

nach, ein Anzeichen dafür, daß Triarylmethyl und freies Acyl sich zum Pinakolin vereinigen.

Unsere Bemühungen, das Radikal Acyl dadurch abzufangen und seine Veränderung zu studieren, daß man das Triarylmethyl mit Sauerstoff als Peroxyd wegnahm, haben auch nur teilweise Erfolg gehabt. Die Entfärbung der Lösung durch Luft deutet an, daß die Acyle sich gleich den Methylen an das Sauerstoffmolekül addieren; es wären so die *Diacylperoxyde* als Reaktionsprodukte zu erwarten gewesen. Aber wir haben weder Benzoyl-peroxyd noch ein Peroxyd der anderen aromatischen Radikale fassen können. Nur das Radikal *Carbäthoxyl* $COOC_2H_5$ trat mit molekularem Sauerstoff übersichtlich in Reaktion. Es gelang uns, den nach der Gleichung

$$2\,COOC_2H_5 + O{=}O \longrightarrow H_5C_2OOC.O{-}O.COOC_2H_5$$

entstandenen, flüchtigen *Peroxyd-dicarbonester* mit Sicherheit nachzuweisen, eine noch unbekannte, sehr explosive Substanz, die wir aus Natriumperoxyd und Chlorkohlensäureester synthetisch dargestellt haben.

$$2\,Cl.COOC_2H_5 + NaO.ONa \longrightarrow H_5C_2OOC.O{-}O.COOC_2H_5 + 2\,NaCl.$$

In dieser Beobachtung sehen wir eine Bestätigung dafür, daß Acylradikale nicht nur, was schon durch den Verlauf der Spaltung bewiesen ist, intermediär auftreten, sondern daß sie auch meßbare Zeit in freiem Zustand existieren können. Darauf deutet ja schon die oben erwähnte, zeitlich verfolgbare Veränderung der die Radikale enthaltenden Lösungen hin.

Viel weniger durchsichtig als bei diesem Beispiel liegen die Verhältnisse bei der Spaltung der *aromatischen* Acyl-azo-Verbindungen. Hier hatte man gehofft, das beständige und unschwer zu isolierende *Dibenzoylperoxyd* aus der in Sauerstoff zersetzten Lösung herausholen zu können; aber dies ist uns nicht geglückt. Unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, in reiner Petrolätherlösung bei 60—70°, erhielten wir statt seiner *Benzoesäure* und *Kohlendioxyd*, Produkte, die bei Ausschluß von Sauerstoff nicht auftraten. Es ist zwar seit langem bekannt[1]), daß bei der thermischen Zersetzung von Dibenzoylperoxyd Benzoesäure und CO_2 entstehen, aber ein besonderer Versuch belehrte uns, daß unter unseren Arbeits-

[1]) Lit. bei Gelissen u. Hermans, B. 58, 285 (1925).

Digitized by Google

bedingungen das Peroxyd intakt blieb. Wenn wir nicht zu der wenig förderlichen Hypothese eines im status nascendi labilen Dibenzoylperoxyds unsere Zuflucht nehmen wollen, müssen wir annehmen, daß diese Verbindung nicht gebildet wird. Näher liegt es, die festgestellten Veränderungen aus der Dissoziation eines gemischten Peroxyds $(C_6H_5)_3C.O—O.CO.C_6H_5$ abzuleiten, mit dessen Synthese wir uns beschäftigen wollen.

Von der großen Reaktionsfähigkeit des Radikals Benzoyl legt Zeugnis ab die Veränderung, die es in Tetrachlorkohlenstofflösung erfährt. Läßt man die Zersetzung des Benzoyl-azo-triphenylmethans in diesem Lösungsmittel vor sich gehen, so tritt in nicht geringer Menge *Benzoylchlorid* auf. Das Radikal reißt also das fest gebundene Chlor an sich.

Die Acylradikale lassen, ebenso wie die Aryle, *die* Eigenschaft vollständig vermissen, die man früher für sie als besonders charakteristisch angesehen hat, nämlich den Hang zur Absättigung durch Polymerisation. Wir haben vergeblich bei unseren zahlreichen Versuchen nach Benzil und seinen Verwandten, an die vor allem zu denken war, gesucht:

$$2\,C_6H_5.CO \longrightarrow C_6H_5.CO.CO.C_6H_5.$$

Auch kein anderes Dimeres, wie etwa ein Dialdehyd des Biphenyls $OHC.C_6H_4.C_6H_4.CHO$ oder ein Benzophenon-aldehyd $C_6H_5.CO.C_6H_4.CHO$, ist uns in die Hände gekommen.

Selbst die Absättigung mit Wasserstoff, den sich die Aryle heranholen, tritt nicht, oder nur ganz untergeordnet, in Erscheinung. In den Lösungen haben wir nie *Benzaldehyd* angetroffen; nur bei der trockenen Zersetzung von Azo-dibenzoyl und von Benzoyl-azo-triphenylmethan war seine Bildung durch den Geruch zu erkennen, doch reichte seine Menge nicht zu einem handgreiflichen Nachweis.

So viel ist sicher, daß die freien Acylradikale nicht einer so schnellen Veränderung unterliegen, wie dies für die Aryle gilt. Unter den Verhältnissen, unter denen wir sie zum Auftreten bringen, finden sie die beständigen Triarylmethyle vor, mit denen sie sich, zeitlich verfolgbar, zusammenlagern. Und da sie mit Sauerstoff, gleichermaßen wie diese, in Reaktion treten, so entfällt die Möglichkeit, zu beobachten, welcher Veränderung sie, auf sich allein gestellt, unterliegen.

Digitized by Google

Bei der Zersetzung der Acyl-azo-tritolylmethane nehmen die Lösungen die tiefrote Radikalfarbe nicht an. Wir führen diesen Ausfall auf die, auch durch das sonstige Verhalten gekennzeichnete, besonders große Reaktionsfähigkeit des Tritolylmethyls zurück, von dem das Acylradikal alsbald aufgenommen wird.

Versuche.

1. Über Benzoyl-azo-triphenylmethan (H. vom Hove).

Hydrazoverbindung. 27 g (2 Mol) Benzhydrazid werden in einem halben Liter trockenen Benzols in der Siedehitze gelöst. Zu der noch warmen klaren Lösung fügt man unter Umschütteln ziemlich rasch diejenige von 28 g Triphenyl-chlormethan in 100 ccm warmem Benzol. Augenblicklich scheidet sich salzsaures Benzhydrazid aus; nach Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht saugt man vom Niederschlag ab, der genau die Hälfte des eingesetzten Hydrazids enthält und dieses wieder zu gewinnen gestattet, dampft das Benzol im Vakuum ab, rührt den pulverigen Rückstand mit wenig Äther an und krystallisiert schließlich aus der 5 fachen Menge Alkohol um. Der reine Hydrazokörper wird so in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 148° und in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. erhalten.

0,2645, 0,2627 g Subst.: 0,7989, 0,7934 g CO_2, 0,1450, 0,1446 g H_2O. — 0,1790 g Subst.: 11,9 ccm N (16,5°, 744 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$ (378)	Ber. C 82,54	H 5,82	N 7,41
	Gef. „ 82,40, 82,39	„ 6,13, 6,16	„ 7,67.

Oxydation zur Azoverbindung. 4 g Benzoyl-hydrazo-triphenylmethan werden in 12 ccm Chloroform gelöst und in einer kleinen Stöpselflasche mit der Lösung von 15 g Ferri-cyankalium in 40 ccm Wasser versetzt. Nachdem man in Eiswasser gut gekühlt hat, fügt man unter dauerndem Schütteln und Kühlen im Lauf von 20 Minuten 20 ccm 2 n-Natronlauge zu. Jetzt soll die Dehydrierung beendet sein, die Chloroformlösung ist tief rot geworden. Man trennt im Tropftrichter ab, wäscht die Chloroformlösung zweimal mit Eiswasser und trocknet sie nach gutem Vorkühlen im Kältegemisch 3 Minuten lang mit Calciumchlorid. Dabei ist häufig geringe Stickstoffentwicklung wahrzunehmen. Hierauf nimmt man das Chloroform im Vakuum weg,

Digitized by Google

wobei das Gefäß in Eiswasser gekühlt werden muß. Der zurückbleibende rote Sirup wird unter Kühlung im Kältegemisch mit wenig absolutem Alkohol versetzt; durch Reiben wird der anfangs gelöste Azokörper alsbald zur Krystallisation gebracht. Seiner Zersetzlichkeit wegen wird er nach kurzem Stehen abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Spaltungsversuche muß das frisch dargestellte Präparat benutzt werden, da schon beim Aufbewahren über Nacht Stickstoffverlust eintritt. *Benzoyl-azo-triphenylmethan* bildet ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, seine Lösungen sind orangerot gefärbt. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sich die Substanz bei 80—81° unter stürmischer N_2-Entwicklung, die Lösungen entwickeln schon beim gelinden Anwärmen sichtbar Stickstoff und gleichzeitig tritt, wenn man Schütteln mit Luft vermeidet, die intensiv rote Radikalfarbe auf, die beim Schütteln sofort verschwindet. Die Ausbeute an Azokörper erreicht in günstigen Fällen 80 Proc. d. Th., sehr oft aber nicht einmal 50 Proc.

0,1614, 0,1686 g Subst.: 10,5 (11°, 728 mm), 10,5 (12°, 727 mm) ccm N.
$C_{26}H_{20}ON_2$ (376) Ber. N 7,46 Gef. N 7,47, 7,12.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs aus der Zersetzung wurde in Xylol ausgeführt. Da die Substanz schon in kalter Lösung unbeständig ist, geht beim Entfernen der Luft durch CO_2 etwas Stickstoff verloren; daher die Differenz.

0,1887 (vom H.), 0,1994 g (B.) Subst.: 11,3 (15°, 720 mm), 12,3 (23°, 735 mm) ccm N_2.
Ber. 7,46 Gef. 6,71, 6,88.

Die Spaltung der Azoverbindung.

1. *Unter Stickstoff.* Wenn man den Azokörper in Xylol gelöst oder in ganz reinem Petroläther suspendiert (jeweils 10fache Menge) unter Stickstoff (Bombenstickstoff, über glühendes Cu geleitet) gelinde erwärmt, so wird schon bei 30—40° die Gasentwicklung sehr deutlich und bald stürmisch. Die Lösung färbt sich fast undurchsichtig dunkelrot. Nach mehrstündigem Stehen ist die Farbe gelb geworden, und wenn alsdann das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand mit wenig Äther digeriert wird, erhält man in einer Menge von 60—70 Proc. das darin schwer lösliche *β-Benz-pinakolin.* Die durch Absaugen isolierte Substanz wird in wenig heißem Benzol

Digitized by Google

gelöst und durch Zugabe der gleichen Menge heißen Alkohols nach dem Erkalten der Lösung in feinen schneeweißen Nädelchen vom Schmelzp. 179° rein erhalten.

0,2009, 0,1685 g Subst.: 0,6580, 0,5539 g CO_2, 0,1084, 0,0924 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$ (348) Ber. C 89,65 H 5,74
Gef. „ 89,35, 89,68 „ 6,03, 6,13

Die Eigenschaften waren die des bekannten Körpers. Aus der Reaktionslösung haben wir sonst nichts Einheitliches isolieren können; der Rest ihres Inhalts besteht aus gelben, leicht löslichen Harzen.

2. *Zersetzung bei Gegenwart von Sauerstoff.* In diesem Fall wurde ein lebhafter O_2-Strom durch eine unten in das Zersetzungsgefäß eingeschmolzene weite Röhre eingeleitet, so daß während der Zersetzung eine große Berührungsfläche mit dem Gas gegeben war. Es wurde behutsam erwärmt, um die Spaltung möglichst langsam vor sich gehen zu lassen. Die Radikalfarbe trat unter diesen Umständen nicht oder höchstens sehr schwach auf. Lösungsmittel war Petroläther vom Siedep. 60 bis 80°. Auch bei den Versuchen unter Sauerstoff wurde als Hauptprodukt zu etwa 50 Proc. β-Benzpinakolin isoliert, das z. T. schon aus der erkalteten Petrolätherlösung nach einigem Stehen auskrystallisierte. Daneben war *Triphenylmethylperoxyd* entstanden, in einer Menge von etwa 10 Proc. faßbar. Die Trennung vom Pinakolin gelang dadurch, daß man dieses aus dem Gemisch mit wenig kaltem Benzol herauslöste; hierauf wurde der Rückstand aus heißem Toluol umkrystallisiert und so in vollkommen reines Triphenylmethylperoxyd mit allen Eigenschaften dieser Substanz umgewandelt. Schmelzp. 186°, Mischprobe. Dibenzoylperoxyd wurde in den Restlaugen nicht vorgefunden, dagegen *Benzoesäure.*

Bei einem Versuch gleicher Art wurden 2,7 g Benzoyl-azo-triphenylmethan in 20 ccm Petroläther suspendiert, zur Spaltung gebracht. Ein vorgeschaltetes mit Barytwasser beschicktes Péligotrohr diente zum Auffangen des gebildeten Kohlendioxyds. Gleich nach Einsetzen der Spaltung begann die Trübung in dieser Vorlage. Der schon während des Prozesses ausgeschiedene farblose Körper, 0,2 g, erwies sich als fast reines Peroxyd. An CO_2 wurden 0,0094 g erhalten. (Ein Kontrollversuch in Stickstoff lieferte keine Spur davon.) Aus der Petrolätherlösung wurde die entstandene *Benzoesäure* mit verdünnter Lauge herausgeschüttelt und wie üblich isoliert, 0,054 g. Die neutrale Lösung enthielt von isolierbaren Bestandteilen noch 1,2 g Benzpinakolin.

Digitized by Google

3. *Zersetzung in Tetrachlorkohlenstoff.* Das Lösungsmittel war durch Ausschütteln mit Lauge, Fraktionierung und längeres Trocknen über $CaCl_2$ sorgfältig gereinigt. Die Zersetzung des Azokörpers verlief unter den gleichen Bedingungen wie beschrieben. Nach der Spaltung war, am Geruch deutlich erkennbar, *Benzoylchlorid* in der Lösung enthalten. Der durch Zugabe einiger Tropfen Anilin entstandene krystallinische Niederschlag zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzp. (158—161°, Mischprobe) und alle Eigenschaften von *Benzanilid.* Bei der Zersetzung in *Chloroform* wurde kein Benzoylchlorid gebildet.

2. p-Brombenzoyl-azo-triphenylmethan.

Durch Umsetzung von p-Brombenzhydrazid mit Triphenylchlormethan in der beim einfachen Körper beschriebenen Weise entstand die *Hydrazoverbindung.* Aus Alkohol seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 177°.

0,2046 g Subst.: 11,2 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{26}H_{21}ON_2Br$ (457) Ber. N 6,13 Gef. 6,12.

Die Darstellung der Azoverbindung bedarf bei ihrer Zersetzlichkeit besonderer Sorgfalt; sie erfolgte ebenfalls wie oben beschrieben. Die Krystallisation wird hier unter starker Kühlung mit wenig Alkohol herbeigeführt. Hellgelbes feines Krystallpulver vom Zersetzungsp. 67—68°. Bei der quantitativen Spaltung wurden statt 6,2 Proc. 4,49 4,44 Proc. N bestimmt.

Was an dieser Substanz interessierte, war die auch hier auftretende intensiv carminrote Farbe der Radikallösung und die Bildung des p-Brombenzpinakolins vom Schmelzp. 181°. In Tetrachlorkohlenstofflösung entstand auch hier das *Säurechlorid*; das mit Anilin daraus gewonnene *p-Brombenzanilid* schmolz wie ein Kontrollpräparat (Mischprobe) bei 200°.

3. p-Toluyl-azo-triphenylmethan (K. Börner).

1,5 g Toluylhydrazid wurde in 10 ccm trockenem Pyridin in der Kälte mit 2,8 g Triphenylchlormethan umgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen setzte man einige Kubikzentimeter Äther zu und nahm das Pyridin mit 2 n-Salzsäure weg. Dabei schied sich die *Hydrazoverbindung* krystallinisch ab. Zur Reinigung wurde sie dreimal aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 136—139°.

0,1804 g Subst.: 11,3 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{27}H_{24}ON_2$ (392) Ber. N 7,14 Gef. N 6,97.

Für die Gewinnung der Azoverbindung, die dem Brombenzoylderivat an Zersetzlichkeit nicht nachsteht, gilt das dort Gesagte. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 60° und läßt bei der Spaltung in Lösungsmitteln ebenfalls die tief rote Radikalfarbe auftreten.

Digitized by Google

4. p-Dimethylaminobenzoyl-azo-triphenylmethan. (K. Börner.)

p-Dimethylamino-benzoesäure. Darstellung durch Zerlegung von Michlers Keton mit Natronkalk[1]) Man erhält aber nur gute Ausbeuten, wenn man die Retorte mit dem Gemisch nicht mit freier Flamme erhitzt, sondern in einem Salpeterbad, dessen Temperatur man schließlich bis auf 360° steigert. Die rohe Säure wurde zur Reinigung im Extraktionsapparat mit Alkohol extrahiert. Ausbeute aus 45 g Keton: 25 g reine Säure vom Schmelzp. 234°.

13 g des Hydrazids[2]) werden in 40—50 ccm heißem, trockenem Pyridin gelöst. Dann kühlt man und trägt, ehe der gelöste Stoff sich wieder ausscheidet, unter Schütteln und zeitweiligem Kühlen ziemlich rasch 20 g Triphenylchlormethan ein. Die Lösung scheidet neben einem Teil des Reaktionsproduktes salzsaures Pyridin aus. Sie bleibt über Nacht stehen, wird dann mit etwa dem doppelten Volumen Äther und, zur Bindung der Hauptmenge des Pyridins, mit 2n-Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen hat sich die *Hydrazo*verbindung in reichlicher Menge ausgeschieden. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther und krystallisiert alsdann aus siedendem Benzol um. Die Ausbeute an der bei 192—195° schmelzenden Substanz beträgt 60 % der Theorie. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,2092 g Subst.: 0,6139 g CO_2, 0,1261 g H_2O. — 0,2065 g Subst.: 18,7 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{28}H_{27}ON_3$ (421)	Ber. C 79,8	H 6,41	N 10,0
	Gef. „ 80,05	„ 6,74	„ 10,4.

Zur Dehydrierung werden 2 g der Substanz in 20 ccm warmem Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen in Eiswasser in der üblichen Weise mit 8 g Ferricyankalium und der berechneten Menge 2n-NaOH, die in Anteilen zugefügt wird, geschüttelt. Man muß darauf achten, daß das Ausgangsmaterial nicht vorher unverändert auskrystallisiert. Die Farbe der Lösung wird anfangs dunkelgrün, später tief rot. Am Schluß der Einwirkung hat sich der *Azokörper* teilweise in gelben Krystallen abgeschieden, die man absaugt und mit Eiswasser und kaltem Alkohol wäscht. Die Chloroformlösung wird als-

[1]) Bischoff, B. 22, 341 (1889).

[2]) Dargestellt nach Staudinger, B. 50, 1045 (1917).

Digitized by Google

bald von der wäßrigen Schicht getrennt, zweimal mit Eiswasser ausgeschüttelt und dann unter Kühlung im Kältegemisch mit dem halben Volumen Alkohol versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab krystallisiert weitere Substanz aus, die nach dem Absaugen auch mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 60—70 Proc. Die schön gelbe Azoverbindung schmilzt bei 77° unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

An Zersetzlichkeit steht dieses Acyl-azo-triphenylmethan den beiden vorangehenden p-substituierten nach, so daß leidlich stimmende quantitative N-Bestimmungen bei der Spaltung erhalten wurden.

0,5410, 1,1260, 0,8792 g Subst.: 28,2 (15°, 750 mm), 57,4 (16°, 754 mm), 51,6 (18°, 749 mm) ccm N.

$C_{28}H_{25}ON_3$ Ber. N_2 6,6 Gef. N_2 6,1, 6,1, 6,78.

Die *Zersetzung* in verschiedenen Lösungsmitteln — Xylol, Benzol, Petroläther wurden verwendet — geht bei 40—50° vor sich. Auch hier tritt die intensive carminrote Farbe auf, und zwar ist sie länger haltbar, als in den übrigen Beispielen; ihr Träger ist ebenso sauerstoffempfindlich wie dort. Das *Pinakolin* konnte hier nur zu etwa 25 Proc. isoliert werden. Es ist schwer löslich in Äther und Alkohol und wurde aus Benzol umkrystallisiert, indem man der heißen Lösung Alkohol zusetzte. Schmelzp. 224—226°.

4,070 mg Subst.: 0,128 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{28}H_{25}ON$ (391) Ber. N 3,55 Gef. N 3,53.

Bei der *Spaltung* in *Sauerstoff* wurde auch hier *Triphenylmethyl-peroxyd* isoliert, aus 1,28 g 0,1 g; aus Toluol umkrystallisiert Schmelzp. 182—183°. Außerdem das *Pinakolin* in geringer Menge. Das aus diesem Acylradikal erwartete Peroxyd ließ sich nicht auffinden.

5. Benzoyl-azo-p-tritolylmethan. (K. Börner.)

6,8 g Benzoylhydrazin werden in 140 ccm siedenden Benzols gelöst, dann trägt man in die noch warme Lösung, aus der sich kein Hydrazid ausscheiden soll, allmählich 8 g Tritolylchlormethan ein. Salzsaures Benzoylhydrazin scheidet sich alsbald aus. Nachdem man noch 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt hat, saugt man ab und dampft das Filtrat im Vakuum

Digitized by Google

ein. Der mit Petroläther zerriebene Rückstand wiegt 9 g und liefert, aus der 6fachen Menge Benzol unter Zugabe des gleichen Volumens Ligroin (in der Hitze) umkrystallisiert, fast ohne Verlust das reine *Benzoyl-hydrazo-tritolylmethan.* Schmelzp. 206 bis 208° unter Zersetzung.

0,1579 g Subst.: 0,4810 g CO_2, 0,0985 g H_2O. — 0,1603 g Subst. 10,1 ccm N (27°, 740 mm).

$C_{29}H_{26}ON_2$ (420)	Ber.	C 82,85	H 6,70	N 6,7
	Gef.	„ 83,1	„ 6,98	„ 6,95.

Der durch vorsichtige Oxydation mit Ferricyankalium dargestellte *Azokörper* ist auch sehr zersetzlich und kann nur einige Stunden ohne Veränderung aufbewahrt werden. Schmelzpunkt 70—72° (unter Zersetzung).

Quantitative Spaltung. 0,1982, 0,4726, 1,2636 g (in Petroläther) Subst.: 10,8 (20°, 741 mm), 25,2 (20°, 739 mm), 83,3 (23°, 670 mm) ccm N.

$C_{29}H_{26}ON_2$	Ber. N_2 6,69	Gef. N_2 6,19, 6,05, 6,7

Bei den Spaltungen dieser Acyl-azoverbindung in Xylol und Benzol war das Auftreten der intensiven Radikalfarbe nicht zu beobachten; nur die orange Farbe des Tritolylmethyls trat vorübergehend auf.

Das beim Arbeiten in CO_2- oder N_2-Atmosphäre zu 40 Proc. der möglichen Menge isolierte Pinakolin schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol bei 148—149°.

0,1316, 0,1076 g Subst.: 0,4316, 0,3514 g CO_2, 0,0816, 0,0650 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O$ (390)	Ber.	C 89,23	H 6,66
	Gef.	„ 89,46, 89,1	„ 6,93, 6,76.

Bei der *Zersetzung in Sauerstoff* wurde, wie in den anderen Fällen, auch das Pinakolin erhalten. Außerdem konnte aber auch das *Tritolylmethyl* als *Peroxyd*, wenn auch nur in geringer Menge und nicht vollkommen rein, abgefangen werden. Es wurde aus dem Rückstand der Petrolätherlösung durch Digerieren mit Alkohol krystallin erhalten und durch mehrfache Krystallisation aus Benzol auf den Schmelzp. 168—169° (gelbbraune Schmelze) gebracht. Nach der Mikroanalyse (C 86,81, H 7,33 statt C 87,7 und 6,97) ist allerdings die vollständige Abtrennung des Pinakolins nicht geglückt.

In der gleichen Weise, wie dies auf S. 38 angegeben ist, wurden auch Benzoesäure und CO_2 bestimmt. Aus 1,6 g Azokörper entstanden 0,064 g Benzoesäure und 0,010 g CO_2.

Digitized by Google

6. p-Tolyl-azo-p-tritolylmethan (B.).

Hydrazoverbindung. 1 g Toluylhydrazid wird in 10 ccm warmem, trockenem Pyridin gelöst. Dazu fügt man 2 g Tritolyl-chlormethan und läßt das Gemisch über Nacht stehen. Das Produkt kommt zur Ausscheidung, wenn man dann wenig Äther und 40 ccm 2n-Salzsäure zusetzt. 2,3 g. Aus Benzol schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 176—178°.

Die Dehydrierung erfolgt, wie schon mehrfach beschrieben. Der Azokörper, gelbe Krystalle, zersetzt sich bei 60—65°, verliert aber in Lösung bereits bei 25° Stickstoff.

Spaltungsanalyse. 0,1661, 0,8498 g (in Petroläther) Subst.: 9 (24°, 739 mm), 54,8 (21°, 670 mm) N.

$C_{30}H_{28}ON_2$ Ber. N_2 6,48 Gef. N_2 6,06, 6,6.

Die Spaltung unter CO_2 verlief analog wie bei den andern Tritolylmethan-Derivaten. Das *vierfach p-methylierte Benzpinakolin* entstand zu 40 Proc. und besitzt, aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzp. 145—146°.

3,974 mg Subst.: 12,955 mg CO_2, 2,430 mg H_2O.

$C_{30}H_{28}O$ (404) Ber. C 89,1 H 6,93
Gef. „ 88,9 „ 6,84.

7. p-Dimethylaminobenzoyl-azo-tritolylmethan (B.)

Hydrazoverbindung. Darstellung aus den Komponenten in Pyridinlösung in 60-proc. Ausbeute. Schmelzp. gegen 180°. Bei der Oxydation mit Blutlaugensalz färbte sich auch hier die Chloroformlösung anfangs dunkelgrün. Der gelbe Azokörper schmilzt unter Zersetzung bei 69—70°. Auch hierbei fehlt die intensive Färbung.

8. Triphenylmethyl-azo-carbonsäureäthylester (v. Hove).

9,4 g Hydrazin-carbonsäureester[1]) werden in 30 ccm Pyridin gelöst, dazu fügt man die Lösung von 25,5 g Triphenyl-chlormethan in 150 ccm warmem Äther und läßt das Gemisch über Nacht stehen. Nachdem jetzt etwa 100 ccm Äther auf dem Wasserbad abdestilliert sind, nimmt man die Hauptmenge des Pyridins mit 4n-Salzsäure weg, wobei die *Hydrazoverbindung* gut krystallisiert ausgeschieden wird. Ausbeute über 90 Proc. d. Th. Man krystallisiert aus Alkohol oder Aceton um; in Äther ist die Löslichkeit ziemlich gering. Schmelzp. 145°.

0,1383 g Subst.: 10,2 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_2$ (346) Ber. N 8,09 Gef. N 8,33.

[1]) Nach Diels, B. 47, 2183 (1914).

Digitized by Google

Die *Dehydrierung zum Azokörper* ließ sich hier mit Ferricyankalium nicht durchführen, gelang dagegen gut mit *Silberoxyd.* 12 g Hydrazoverbindung werden in 75 ccm heißen Benzols gelöst, dann läßt man abkühlen, zuletzt in Eis und trägt nun unter kräftigem Schütteln und ziemlich schnell 6 g Ag_2O ein. Der gelöste Stoff darf natürlich nicht vorher auskrystallisieren. Nach 1 stündigem Schütteln, wobei stets gekühlt werden muß, trägt man weitere 3 g Silberoxyd ein, nach einer halben Stunde die gleiche Menge und bringt nun 1 Stunde lang auf die Maschine. Der Sicherheit wegen öffnet man von Zeit zu Zeit den Glasstopfen der benutzten Flasche, da sich bisweilen Stickstoff entwickelt. Nachdem so die Reaktion zu Ende gebracht ist, wird vom Silberschlamm abfiltriert, dieser mit absolutem Äther nachgewaschen und die Lösung im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft. Der Rückstand läßt sich leicht aus Benzol–Alkohol (1:3), aber nicht bei Siedetemperatur, umkrystallisieren; der Azokörper bildet dann hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 98° (u. Zers.) Die Ausbeute beträgt gut 75 Proc. d. Th. Die in Alkohol ziemlich schwer lösliche Substanz läßt sich im Exsiccator wochenlang unverändert aufbewahren. Diese Beständigkeit ist es auch, die hier die Darstellung mit Silberoxyd erlaubt, wodurch die anderen beschriebenen Azoverbindungen auch bei tiefer Temperatur sofort und zwar wohl katalytisch zersetzt werden.

0,2353, 0,2617 g Subst.: 17 (16°, 733 mm), 19,3 (17°, 735 mm) ccm N (K. Börner).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344) Ber. N 8,13 Gef. N 8,23, 8,39.

Spaltung von Triphenylmethyl-azo-carbonsäureäthylester.

Die Zersetzungstemperatur liegt hier bedeutend höher als bei den aromatischen Acyl-azoverbindungen; als Lösungsmittel wurde scharf gereinigter Petroläther vom Siedep. 80—100° genommen. Gegen 80° geht die Stickstoffabspaltung vor sich; sie ist von lichtroter Farbe begleitet, die dem *Triphenylmethyl* angehört. Die tiefe Carminrotfärbung, die in den bisher beschriebenen Fällen zu sehen war, fehlt hier. Aus einem Versuch mit 3,5 g Substanz in 20 ccm Petroläther unter CO_2 wurde nur der nachher erwähnte *Triphenyl-essigester* isoliert.

Arbeitete man unter Einleiten von Sauerstoff, so schied

Digitized by Google

sich bei gleichen Konzentrationsverhältnissen wie eben schon während der Spaltung *Triphenylmethyl-peroxyd* aus (0,23 g); dazu kam noch ein kleiner Anteil, der nach Verdunsten der Lösung und Anreiben des Rückstandes mit Äther zurückblieb. Das Rohprodukt wurde aus Toluol in den charakteristischen Krystallen des Peroxyds erhalten. Schmelzp. 180° (u. Gelbfärbung). Der Ätherauszug enthält das Hauptprodukt der Spaltung, den in Äther ziemlich leicht löslichen *Triphenyl-essigester*, der nach dem Eindampfen der Lösung krystallinisch zurückbleibt. Dieser Stoff wurde aus wenig Benzol unter Zugabe von Alkohol umkrystallisiert und so rein vom Schmelzp. 118° erhalten.

0,1725 g Subst.: 0,5285 g CO_2, 0,1023 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316)	Ber. C 83,54	H 6,32
	Gef. „ 83,58	„ 6,60.

Mit dem Zersetzungsgefäß war eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage verbunden, in der der während der Spaltung verdampfte Petroläther sich kondensiert hatte. Dieses Kondensat besaß einen sehr charakteristischen, ozonartigen Geruch und machte aus Kaliumjodid sofort Jod frei. Diese Beobachtung führte zur Synthese des hier erwarteten *Hydroperoxyd-dicarbonesters* und zu seinem Nachweis bei der Zersetzung der nachstehenden homologen Azoverbindung.

9. p-Tritolyl-azo-carbonsäureäthylester (K. Börner).

Die Darstellung der Hydrazoverbindung gestaltet sich im wesentlichen wie für die einfache Substanz vorstehend beschrieben. Sie schmilzt, 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 134—135°.

0,1269 g Subst.: 0,3606 g CO_2, 0,0850 g H_2O. — 0,1388 g Subst.: 8,9 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{25}H_{28}O_2N_2$ (388)	Ber. C 77,3	H 7,21	N 7,21
	Gef. „ 77,5	„ 7,49	„ 7,18.

Dehydrierung mit Silberoxyd genau wie oben beschrieben. Der entstehende gelbe Sirup wurde mit absolutem Alkohol zur Krystallisation gebracht. Blaßgelbe Krystalle vom Schmelzp. 96° (u. Zers.).

Bei der quantitativen Zersetzung in Xylol gaben 0,2609 g Subst.: 17,1 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{25}H_{26}O_2N_2$ Ber. N_2 7,25 Gef. N_2 7,3.

Bei der *Zersetzung* im *Sauerstoffstrom* wurde wie oben eine im Kältegemisch gekühlte Vorlage vorgeschaltet, dann folgten 2 Péligotröhren mit Barytwasser zum Auffangen des Kohlen-

Digitized by Google

dioxyds. Es wurden 0,9 g Azokörper zersetzt. Nach beendeter Reaktion war sowohl im Reaktionsgefäß wie in der Vorlage, in der sich verdampfter Petroläther verdichtet hatte, der penetrante, unverkennbare Geruch des Peroxydesters mit aller Deutlichkeit wahrzunehmen. Da seine Eigenschaften und die geringe Menge eine Isolierung ausschlossen, suchten wir durch Titration im Destillat sein Entstehen analytisch festzulegen, indem wir einesteils aus KJ-Eisessig Jod ausschieden und aus dessen Menge das vorhandene Peroxyd berechneten, außerdem aber den dabei freiwerdenden Alkohol mit überschüssigem Jod und Kalilauge bestimmten.

Das Petrolätherdestillat wurde demgemäß mit 0,5 g KJ, in wenigen Tropfen Wasser gelöst und mit 1 ccm Eisessig verdünnt, durchgeschüttelt; nach mehrstündigem Stehen wurde das *sofort* ausgeschiedene Jod titriert. Verbrauch 1,84 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$; diese Menge würde **0,0164 g** Peroxyddicarbonester entsprechen. Die titrierte Lösung wurde nun mit reiner Kalilauge alkalisch gemacht und nach Zugabe von 25,05 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung und öfterem Schütteln über Nacht stehen gelassen. Nach dem Ansäuern titrierte man das nicht verbrauchte Jod zurück. Dies waren 11,43 ccm $^n/_{10}$-Jod, verbraucht daher 13,58 ccm, die 0,0078 g Alkohol entsprechen. Berechnet für die gefundene Peroxydmenge, 0,0085 g. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

An CO_2 waren bei diesem Versuch 0,029 g entstanden.

Da von dem Peroxydester sicherlich nur ein Teil mit dem Petroläther übergegangen war, scheint uns verhältnismäßig viel davon entstanden zu sein. Nimmt man den recht hohen Betrag von gebildetem CO_2 hinzu, so gewinnt man den Eindruck, daß das Acylradikal hier vorwiegend mit dem Sauerstoff reagiert hat. Wir haben auch aus den Rückständen Tritolylessigester nicht isolieren können, möchten aber bei der kleinen Substanzmenge, die zu dem Versuch diente, über die Frage seines Auftretens nicht endgültig urteilen.

Peroxyd-dicarbonsäure-diäthylester.

5,6 g Chlorkohlensäureester werden mit 10 ccm Chloroform verdünnt. In diese Mischung trägt man in kleinen Anteilen 2,5 g fein gepulvertes Natriumperoxyd ein. Sind alle Reagenzien vollkommen trocken, so bleibt die Einwirkung aus und man muß in diesem Fall 1—2 Tropfen Wasser zu der Lösung hinzufügen. Sollte die Reaktion heftig werden, so kühlt man in Eis, ohne sie aber ganz zurückzuhalten. Denn sonst kann

Digitized by Google

es vorkommen, daß sie plötzlich einsetzt und explosionsartig verläuft. Zum Schluß hat sich viel Kochsalz abgeschieden, von dem man absaugt. Die Chloroformlösung, die den stechenden Geruch des Reaktionsproduktes besitzt, wird dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Calciumchlorid getrocknet, worauf man das Lösungsmittel im Vakuum abdampft; der Kolben wird dabei in Wasser von 10° eingehängt. Der Rückstand, ein farbloses Öl, leichter als Wasser und in ihm unlöslich, besitzt den scharfen, ozonähnlichen Geruch flüchtiger Acyl-peroxyde. Die Präparate, die man so erhält, haben nach der Titration des in KJ-Eisessiglösung freigemachten Jods einen Gehalt von 80 bis 88 Proc. an Peroxyd-dicarbonester. Höher sind wir auch bei mehr als 10 Versuchen nicht gekommen.

Bei der Destillation unter 20 mm verschlechterte sich das Präparat. Eine erste Fraktion vom Siedep. 35—40° war auf 47,7 Proc., eine nachfolgende vom Siedep. 40—47° auf 66,8 Proc. zurückgegangen. Offenbar zersetzt sich die sehr unbeständige Substanz. Einmal trat aus unbekannter Ursache bei einer Badtemperatur von 45° eine äußerst heftige Explosion ein. Auch durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck wurde der Jodwert nicht erhöht.

Beim Versuch, das Öl bei 1 mm Druck zu destillieren, erfolgte eine ebenso heftige Explosion, als die Badtemperatur auf 50° gestiegen war. Nach diesen Erfahrungen nahmen wir von weiteren Reinigunsversuchen Abstand. Wie man sieht, liegt im Peroxyd-dicarbonester eine höchst unbeständige Verbindung vor, die sich schon bei mäßigen Temperaturen zersetzt und die deshalb — schon bei der Darstellung — mit großer Vorsicht gehandhabt werden muß.

Nach dem sehr charakteristischen Geruch des Esters und auf Grund der im vorhergehenden Kapitel gebrachten Analyse steht es außer Zweifel, daß er auch *aus der Vereinigung des Radikals Carbäthoxyl mit molekularem Sauerstoff* entsteht.

10. Über Azo-dibenzoyl (vom Hove).

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Dibenzoyl-hydrazinquecksilber mit Brom[1]), nachdem sich keine Methode zur direkten Dehydrierung des Hydrazins gefunden hatte.

[1]) R. Stollé, B. 45, 273 (1912).

Digitized by Google

Spaltungsversuche. Zur Messung des abgespaltenen Stickstoffs wurde der Zersetzungskolben mit einem Azotometer verbunden und in CO_2-Atmosphäre erhitzt.

In Petroläther vom Siedep. 80—110° längere Zeit erhitzt, blieb Azodibenzoyl vollkommen unverändert. Mehrere Versuche in siedendem trockenem Xylol führten zu einer Abspaltung von 25—30 Proc. des Gesamtstickstoffs. Aus der Lösung wurde *Dibenzoylhydrazin* (Schmelzp. 241°, Mischprobe) isoliert; Benzaldehyd wurde spurenweise angetroffen.

Schon aus den schönen Arbeiten von Stollé geht hervor, daß die Azo-diacyle schwierig und im allgemeinen im Endergebnis nicht im Sinne der uns hier interessierenden Spaltungsreaktion zerfallen. Zwar hat Stollé unter sehr extremen Bedingungen, bei 270°, Azo-dibenzoyl in geringem Umfang unter Bildung von *Benzil* zerlegen können. Das Reaktionsbild wird aber in dieser Klasse beherrscht: einmal von der bedeutenden Haftfestigkeit der Azogruppe und dann von deren ausgesprochenem Additionsvermögen, das, im Prinzip bei den Azo-diacylen von Stollé festgestellt, zu gleicher Zeit und unabhängig bei den *Azodicarbonestern* durch vielfältige und interessante Beispiele von Diels und seinen Schülern zur Anschauung gebracht worden ist. Diese Reaktionsfähigkeit der N=N-Bindung erklärt, daß der Stickstoffaustritt auf thermischem Weg nur teilweise zu erreichen ist, weil eben die stickstofffreien Spaltstücke, als solche oder weiter verändert, vom unzersetzten Azokörper zu beständigen Produkten angelagert werden. Dabei tritt besonders auch die Begierde der Azogruppe hervor, sich mit Wasserstoff zu hydrieren, eine Erscheinung, die durch Beobachtungen von Stollé und Diels mehrfach belegt wird und die auch bei der thermischen Zersetzung von Azo-dibenzoyl, bei der *Dibenzoylhydrazin* isoliert wurde, zum Ausdruck kommt. Über die Herkunft des Wasserstoffs läßt sich nichts aussagen.

Digitized by Google

Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen IV. Die Umsetzung der Silbersalze von Carbonsäuren mit Jod;

von *Heinrich Wieland* und *F. Gottwalt Fischer.*

(Eingelaufen am 28. September 1925.)

Bei Einwirkung von Jod auf die Silbersalze organischer Säuren läßt sich erwarten, daß das Metall vom Jod zu Silberjodid gebunden wird und daß, wenigstens im ersten Stadium der Reaktion die freien *Acyl-oxyl-Radikale* auftreten:

$$2\,RC{:}(O)OAg + J_2 \longrightarrow 2\,R.C{:}(O)O + 2\,AgJ.$$

Aus deren weiteren Veränderung müßten die Endprodukte hervorgehen.

Über diese Reaktion, die wir eingehend untersucht haben, liegen schon zahlreiche Arbeiten vor, die sich aber, mit *einer* wichtigen Ausnahme, nicht um den Verlauf, sondern lediglich um das Schlußergebnis gekümmert haben.

Péligot[1]) erhielt schon im Jahre 1836 durch Einwirkung von *Brom* auf *Silberbenzoat* m-Brombenzoesäure. *Silbersuccinat* gab mit Brom in der Hauptsache die freie Säure zurück.[2]) Weltzien[3]) gelangte auch zur Rückbildung von Essigsäure und Benzoesäure, als er die Silbersalze der beiden Säuren mit Jod umsetzte. Sein Schüler Birnbaum[4]) konnte bei der Reaktion des Silberacetats unter extremen Temperaturverhältnissen neben freier Säure *Essigsäuremethylester*, *Kohlendioxyd*, *Äthylen* und *Wasserstoff* nachweisen. Bei der Untersuchung der Reaktion an den Silbersalzen einiger zweibasischer Säuren und zwar der *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Äpfelsäure*, *Weinsäure*, *Fumarsäure* und *Maleinsäure* stellte er lediglich das Auftreten von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und daneben die Rückbildung der Säuren fest.[5]) Eine dritte Abhandlung[6]) befaßt sich mit der Einwirkung von Jod auf *Silberbenzoat-* und *-salicylat*, bei der im wesentlichen *jodierte Säuren* erhalten wurden. *Phtalsaures Silber* ließ *Phtalsäure-anhydrid* und *Silberjodat* entstehen.

[1]) C. r. 3, 9 (1836).

[2]) Kekulé, A. 117, 120 (1861); Bunge, A. Suppl. 7, 117 (1870); siehe auch Borodine, A. 119, 121 (1861).

[3]) B. 2, 335 (1869). [4]) A. 152, 111 (1869).

[5]) Birnbaum u. Gaier B. 13, 1270 (1880).

[6]) Birnbaum u. Reinherz, B. 15, 456 (1882).

Digitized by Google

Viel belangreicher als diese vorangegangenen Arbeiten war eine Untersuchung von A. Simonini[1]) aus dem Liebenschen Laboratorium in Wien. Es wurde zuerst gezeigt, daß die Silbersalze von *Essig-*, *Butter-*, *Capron-* und *Palmitinsäure* mit Jod bei etwa 100° in einem Betrag von 50—70 Proc. der Theorie unter Bildung des Esters der Säure mit dem nächst niederen Alkohol reagieren, nach der Gleichung:

$$2\,R.COOAg + J_2 \longrightarrow R.COOR + CO_2 + 2\,AgJ \quad (I).$$

Außerdem aber hat Simonini eine für den Verlauf der Umsetzung sehr wichtige Beobachtung gemacht. Er fand, daß die erwähnten Silbersalze schon bei viel tieferer Temperatur, als man sie für die formulierte Reaktion braucht, Jod aufnehmen und es gelang ihm, beim *Silbercapronat*, das Zwischenprodukt, das aus Petroläther krystallisierbar war, zu isolieren und zur Analyse zu bringen.

Es erwies sich als zusammengesetzt aus 2 Säureresten R.COO, Ag und J und war entstanden nach der Gleichung

$$2\,R.COOAg + J_2 \longrightarrow (R.COO)_2Ag,\ J + AgJ.$$

Durch Wasser wird dieses Primärprodukt in Säure, Jodid und Jodat zerlegt:

$$3(RCO)_2Ag,J + 3\,H_2O \longrightarrow 6\,R.COOH + 2\,AgJ + AgJO_3 \quad (II).$$

Beim Erhitzen zerfällt es zum größten Teil in die oben aufgeführten Endprodukte:

$$(RCOO)_2Ag,J \longrightarrow R.COOR + CO_2 + AgJ \quad (III).$$

Diese grundlegende Feststellung von Simonini ist von uns bestätigt und allgemein gültig befunden worden. Nur bezüglich der strukturellen Deutung des Zwischenprodukts sind wir anderer Meinung als er, wie sich später ergeben wird. Simonini stellt die Formel $J\langle^{OCOR}_{COR}_{OAg}$ auf, die ihm geeignet erscheint, die Zersetzung der Primärverbindung durch Wasser (nach II), bei dem Silberhypojodit als Vorläufer des Jodats angesehen wird, und ebenso die thermische Zersetzung (nach III) zu verstehen. Ein sinnvoller Versuch, die Verbindung durch ein nicht Wasser

[1]) M. 13, 320 (1892); 14, 81 (1893); siehe auch Panics, M. 15, 9 (1894); Gascard, C. r. 153, 1484 (1911); A. ch. (9), 15, 332 (1921); Heiduschka u. Ripper, B. 56, 1736 (1923).

Digitized by Google

bildendes Reduktionsmittel zu reduzieren, ließ bei Einwirkung von gelbem Phosphor bei 60—70° aus der Zwischenverbindung von capronsaurem Silber neben Silberjodid in kleiner Menge *Capronsäure-anhydrid* entstehen.

Wenn wir in der kurzen Übersicht über die vorliegende Literatur fortfahren, so haben wir noch eine Untersuchung von Herzog u. Leiser[1]) zu erwähnen, in der die Reaktion der *Silbersalze* von *α-Oxysäuren* (*Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure α-Oxy-isobuttersäure*), mit Jod behandelt wird. Darin wird der von uns ebenfalls bestätigte Nachweis erbracht, daß die Umsetzung zu *freier Säure* und dem nächst niederen *Aldehyd* unter Abspaltung von CO_2 führt:

$$2 \gt COH.COOAg + J_2 \longrightarrow \gt COH.COOH + \gt C{:}O + CO_2 + 2\,AgJ.$$

Ferner haben Windaus und Klänhardt[2]) die Silbersalze von *Glutarsäuren* mit Jod zu γ-Lactonen abbauen und so die intermolekulare Reaktion der Esterbildung intramolekular gestalten können.

Das Interesse der vorliegenden Untersuchung war vor allem auf die Bildung und Reaktionsweise der von Simonini entdeckten Zwischenverbindungen gerichtet, die wir bei dem umfangreichen Material, das geprüft wurde, im ersten Stadium der Reaktion fast allgemein auftreten sahen. Die meisten Silbersalze setzen sich schon in der Kälte mit Jod um, sei es, daß man die festen Reaktionsteilnehmer mischt, sei es, daß man das Salz in einem indifferenten Mittel (Benzol, Äther, Petroläther) suspendiert. Die Zersetzung des primären Produkts verläuft bei erhöhter Temperatur, häufig oberhalb von 100°. Bei manchen ist der Unterschied zwischen Bildungs- und Zerfallstemperatur geringer, so daß der Nachweis der primären Verbindung nicht gelingt. Die Richtung des Zerfalls bedurfte eines eingehenden Studiums. Schon in der Reihe der Fettsäuren führt er durchaus nicht in vollem Umsatz zur Bildung von Ester, CO_2 und AgJ (Gleichung III), und die Silbersalze der aromatischen Säuren erfahren in weit geringerem Umfang, die der *Dicarbonsäuren* mit Ausnahme der *Glutar-* und *Adipinsäure*, überhaupt nicht diese Veränderung. Die Silbersalze der Phenyl- und der Triphenyl-essigsäure bilden fast quantitativ Ester.

[1]) M. **22**, 357 (1902). [2]) B. **54**, 581 (1921); B. **55**, 3981 (1922).

Digitized by Google

Daß vielfach, auch bei strengem Wasserausschluß, die freie Säure zurückgebildet wird, ist nicht recht verständlich, obwohl ein Erklärungsversuch von Birnbaum[1]) dafür vorliegt, der für den Fall der zweibasischen Säuren annimmt, daß die vom Silber befreiten Reste in Anhydrid und Sauerstoff zerfallen; der Sauerstoff soll zu Oxydationen dienen, das so gebildete Wasser das Anhydrid zur Säure aufspalten.

An das *intermediäre Auftreten freier Radikale* im Bereich der studierten Reaktion war zu denken: einmal vor der Bildung des Zwischenprodukts und dann bei dessen Spaltung. Irgendeine Andeutung dafür, daß beim Zusammentreten von Silbersalz und Jod primär das freie *Acyloxyl-radikal* R.C:(O).O entsteht (aus dem sich dann die Zwischenverbindung bilden sollte), war nicht zu finden. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß 2 Mole Silbersalz sich an ein 1 Mol Jod addieren und daß aus dieser primären Additionsverbindung (im Sinne Kekulés) unter Abspaltung von Silberjodid jenes primär nachweisbare Zwischenprodukt entsteht.

Die Konstitution dieses Zwischenproduktes kann nicht die einer normalen Valenzverbindung des dreiwertigen Jods (Simonini) sein, sondern wir haben es zweifellos mit einer *Komplexverbindung* zu tun. Da Silber wie Jod Komplexe mit der Koordinationszahl 2 zu bilden vermögen, stehen die Formeln A und B zur Auswahl.

A $\left[Ag\begin{matrix}O.CO.R\\O.CO.R\end{matrix}\right]J$, B $\left[J\begin{matrix}OCOR\\OCOR\end{matrix}\right]Ag$.

In beiden Formeln sind die beiden Acyloxylreste nach Art der Carbonato- oder Oxalatogruppen in komplexen Metallsalzen eingelagert, also nicht ionogen gebunden. B wäre den Salzen der Trijodwasserstoffsäure z. B. $\left[J\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right]K$ zu vergleichen, aber trotz dieser Analogie ziehen wir den Ausdruck A vor, weil das Ag-Ion in B wohl mit Jod weiter reagieren sollte, während die Komplexverbindung sich dagegen indifferent verhält. Eine sichere Entscheidung zwischen A und B kann vorläufig nicht getroffen werden. Als feststehend erachten wir nur die komplexe Einlagerung der beiden Acyloxylreste, deren weitere Veränderung wir verfolgen wollen:

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

In einheitlicher Richtung verläuft stets die Umwandlung der Komplexverbindung durch Wasser, und zwar im Sinne der von Simonini festgestellten Reaktion. Es entstehen *freie Säure*, *Silberjodid* und *Silberjodat* nach der Gleichung:

$$3\left[Ag\begin{matrix}O.COR\\O.COR\end{matrix}\right]J + 3H_2O \longrightarrow 6HO.CO.R + 2AgJ + AgJO_3.$$

Es handelt sich also um eine Hydrolyse, bei der die Acyloxylgruppen, *ohne dabei als freie Radikale aufzutreten*, intramolekular den Wasserstoff aufnehmen, während das gleichzeitig gebildete Silber-hypojodit sich zu Jodid und Jodat disproportioniert. Daß sich etwa zuerst *Diacyl-peroxyd* bildet, das bei Gegenwart von Wasser Silberjodid zu Jodat oxydiert, ist sehr unwahrscheinlich.

Viel weniger übersichtlich als diese hydrolytische Spaltung des primären Komplexes ist die Natur seines thermischen Zerfalls, dem nur die Bildung von *Silberjodid* bei allen Beispielen — nur das *Silber-phtalat* macht eine Ausnahme — gemeinsam ist. Den Anstoß für diesen Zerfall bildet nun nicht, wie sich zeigen wird, in erster Linie die gegenseitige Affinität zwischen Silber und Jod, sondern die mit der Temperatur gesteigerte Labilität der komplex gebundenen Acyloxyl-Reste. Wäre es anders, würden sich zuerst Silber und Jod vereinigen, so müßte man die Bildung von *Diacyl-peroxyd* erwarten, das aus den innerhalb des Moleküls frei werdenden Radikalen:

$$2O.C:(O)R \longrightarrow R(O):C.O—O.C:(O)R$$

hervorgehen sollte.

Dagegen spricht der Verlauf der thermischen Zersetzung der Diacylperoxyde, von dem nachher noch die Rede sein wird. Außerdem entsteht beim Zerfall des Di-benzoxylkomplexes u. a. auch *Jodbenzol* bei gleichzeitiger Rückbildung des Silbersalzes.

Daraus geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß sich der organische Bestandteil vorher verändert hat, ehe es zur Vereinigung von Silber mit Jod kommen konnte.

$$\left[Ag\begin{matrix}\boxed{OCO}.C_6H_5\\OCO\ \ C_6H_5\end{matrix}\right]J \longrightarrow AgO.COC_6H_5 + C_6H_5J + CO_2.$$

Die Annahme, daß sich die beiden Acyloxylreste — zumeist zu Ester und CO_2 — absättigen, ohne vorher als freie Radikale in Erscheinung zu treten, wird durch folgendes wahrscheinlich.

Die allgemeinste Umformung der vorher komplex gebun-

Digitized by Google

denen R.C:(O)O-Reste besteht darin, daß sie unter Entbindung von 1 Mol CO_2 in den Ester R.C:(O).OR übergehen. An sich könnte diese Reaktion sehr wohl derart gedeutet werden, daß die freien Radikale Acyloxyl z. T. in CO_2 und das freie Radikal Alkyl dissoziieren, daß alsdann aus Acyloxyl und Alkyl der Ester entsteht.

$$R.C:(O)O \longrightarrow R + CO_2; \quad R.C:(O)O + R \longrightarrow R.C:(O)O.R.$$

(Beispiele: Essigsäuremethylester und Benzoesäure-phenylester aus den entsprechenden primären Komplexen). Nun läßt sich aber diese Möglichkeit prüfen, wenn man das Silbersalz einer Säure mit Jod umsetzt, deren Gruppe R als freies Radikal existenzfähig ist. Das gegebene Objekt ist *Silber-triphenylacetat.* Seine Umsetzung mit Jod verläuft normal; es entsteht in hoher Ausbeute der zu erwartende Triphenyl-essigsäure-triphenylmethylester, der schon von Anschütz[1]) aus Silber-triphenylacetat und Triphenylchlormethan bereitet worden ist. Indessen kommt bei der Zersetzung des primären Komplexes $\left[Ag\begin{matrix}OCO.C(C_6H_5)_3\\ OCO.C(C_6H_5)_3\end{matrix}\right]J$ das freie Radikal Triphenylmethyl, das schon in geringsten Mengen nachweisbar ist, *auch nicht spurenweise* zur Entstehung.

Eine quantitativ verlaufende Reaktion stellt, wie erwähnt, die innere Umsetzung des Komplexes zu Silberjodid, Ester und CO_2 nur in wenigen Fällen dar. Stets, auch bei peinlichstem Wasserausschluß wird *freie Säure* zurückgebildet, und da dieses Reaktionsbild sich auch ergibt, wenn ohne Suspensionsmittel gearbeitet wird, so handelt es sich zweifellos um eine gegenseitige Dehydrierung von Acyloxylgruppen, die der gleichartigen Disproportionierung wasserstoffhaltiger freier Radikale an die Seite zu stellen ist. Aber eine übersichtliche Reaktion liegt hier nicht vor. Wir haben uns sehr viel Mühe gegeben, ihren wasserstoffärmeren Partner zu fassen und chemisch zu definieren, aber in den meisten Fällen ohne Erfolg. Fast immer fanden wir harzige, anscheinend höher molekulare, gefärbte Stoffe vor, die jeder näheren Kennzeichnung trotzten. Für diese Richtung der Reaktion steht also nur fest, daß eine reaktionsfähig gewordene Acyloxylgruppe einer andern in unübersichtlicher Weise gewaltsam Wasserstoff entzieht und sich so in die Säure zurückverwandelt.

---

[1]) A. **359**, 196 (1908).

Digitized by Google

So blieb uns verschlossen, in welcher Weise sich z. B. der Benzoyloxyl-Rest bei dieser Reaktion verändert.

Ein klares Bild geben die Silbersalze der *α-Oxysäuren*. Ihre Umsetzung mit Jod ist bereits von Herzog und Leiser studiert worden, mit dem Ergebnis, daß dabei die nächst niederen Aldehyde oder Ketone neben freier Säure gebildet werden. Hier zerfällt der Komplex glatt nach dem erörterten Prinzip: Der eine Rest sättigt sich mit einem H-Atom des andern zur Säure; der andere zerfällt in CO_2 und Aldehyd (bzw. Keton)

$$\left[Ag\begin{matrix}OC(O).CHOH.CH_3\\OC(O).CHOH.CH_3\end{matrix}\right]J \longrightarrow AgJ + HOOC.CHOH.CH_3 +$$

$$(OC{:}(O).\underset{\dot{O}}{CH}.CH_3) \longrightarrow CO_2 + OCH.CH_3.$$

Ob dabei die CO_2-Abspaltung der Dehydrierung vorausgeht oder wie hier formuliert, ihr nachfolgt, läßt sich nicht entscheiden, ist auch für den Verlauf der Reaktion ohne größere Bedeutung.

Die Zwischenverbindung aus *Silbersuccinat* geht zu einem guten Teil bei der Spaltung in *Maleinsäure* über

$$\left[Ag\begin{matrix}OCO.CH_2\\|\\OCO.CH_2\end{matrix}\right]J \longrightarrow \begin{matrix}HOOC.CH\\\|\\HOOC.CH\end{matrix} + AgJ.$$

Viel unerfreulicher liegen die Verhältnisse bei den *α,β-ungesättigten Säuren*. Hier sind wir nicht zu greifbaren Resultaten gekommen. Wiederholte Versuche mit den Silbersalzen der Zimtsäure und der Crotonsäure haben uns kein Produkt fassen lassen, das einen Einblick in die Reaktion gewährt hätte. Beim Silbersalz der *Phenylpropiolsäure* $C_6H_5.C{\equiv}C.COOH$, das schon unterhalb der Reaktionstemperatur in Phenylacetylensilber und CO_2 zerfällt, wurden *Phenyl-jodacetylen* und *Trijod-styrol* erhalten. In einzelnen Fällen, besonders hervortretend bei der Umsetzung der Silbersalze der (gesättigten) *Cholsäure* und *Cholansäure* $C_{23}H_{39}.COOH$, auffallenderweise auch bei dem der *Crotonsäure*, kommt es beim inneren Zerfall des Komplexes überhaupt nicht oder wenigstens nur in ganz untergeordnetem Maße zur Abspaltung von CO_2. Es werden nur saure Reaktionsprodukte erhalten, nämlich zurückgebildete Cholansäure und undefinierbare Produkte der Dehydrierung. Diese Form der Reaktion begleitet auch die Umsetzungen der meisten anderen Silbersalze.

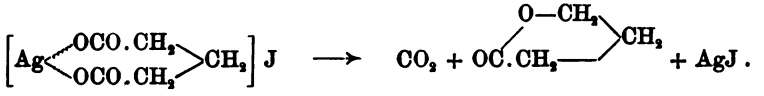
Digitized by Google

Die CO_2-Abspaltung erreicht nie den von der Theorie geforderten Betrag. Wir müssen hier erwähnen, daß die Menge der nach dieser Umsetzungsart zurückgebildeten Säure stets über das äquivalente Verhältnis hinausgeht. Nach der Gleichung

$$2O.C{:}(O).R \longrightarrow HOOC.R + OC{:}(O).R{-}H$$

könnte ja nur die Hälfte der Säure regeneriert werden. Das ist aber durchaus nicht der Fall, sie entsteht in bedeutend größerer Menge. Es hat den Anschein, als ob ein einmal dehydrierter Rest besonders geneigt sei, weiter Wasserstoff abzugeben und daher weitere Di-acyloxyl-Silberjodid-Komplexe unter Bildung freier Säure zu sprengen. Nur so können wir uns die durch zahlreiche Versuche bewiesene Tatsache erklären, daß die Zahl der aus Acyloxyl-Resten zurückgebildeten Säuremoleküle größer ist, als die derjenigen, die Wasserstoff abgegeben haben.

Während aus den Silbersalzen der meisten einbasischen Carbonsäuren bei der Reaktion mit Jod der Ester R.COOR im Endprodukt auftrat, gelangt man in der Reihe der Dicarbonsäuren nur von der Glutarsäure und Adipinsäure zu einer entsprechenden Umsetzung. Windaus und Klänhardt haben die Entstehung von γ-Lactonen beim Erhitzen der Silbersalze von Glutarsäuren mit Jod als präparative Methode zum Abbau derartiger Dicarbonsäuren angewandt, allerdings auch nur mit bescheidenen Ausbeuten, die 40 Proc. der Theorie nicht überstiegen. Auch in diesem Fall entsteht die komplexe Zwischenverbindung und ihr Zerfall in CO_2, AgJ und Lacton in Parallele zur Esterbildung bei einbasischen Säuren ist ohne weiteres klar:



Aus *Silber-adipinat* erhielten wir in gleicher Weise *δ-Valerolacton.*

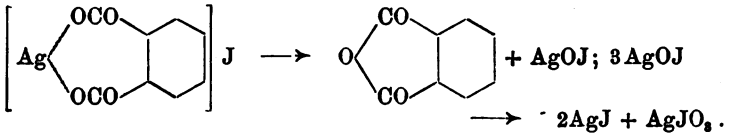
Ganz allgemein treten auch bei den *Silbersalzen der zweibasischen Säuren* die komplexen Zwischenprodukte auf und es ist wohl kaum zweifelhaft, daß der zweiwertige Acyloxylrest — nicht etwa zwei Reste aus 2 Säuremolekülen — eingelagert ist, wie es die obige Formel darstellt.

Silberoxalat setzt sich, wie vorauszusehen, glatt zu AgJ und

Digitized by Google

2 Mol CO_2 um, ohne daß dabei das Zwischenprodukt zu beobachten wäre. *Malonsaures Silber* verhält sich ganz unübersichtlich und hat uns keinen Einblick in seine Reaktionsweise gestattet. *Glycolid*, an das zu denken war, haben wir nicht angetroffen.

Von der Zwischenverbindung aus *Silbersuccinat* hatten wir erwartet, daß sie *glatt* in Silberjodid und *Maleinsäure* zerfallen werde. Aber diese naheliegende Umwandlung trat, wie bereits angegeben, nur teilweise ein; es wurde auch CO_2 abgespalten, Acrylsäure aber nicht gebildet. Dagegen wurde viel *Bernsteinsäure* zurück erhalten und der Teil, der den Wasserstoff dazu hergegeben hatte, wieder in Gestalt verharzter Substanzen vorgefunden. Wie wenig einheitlich sich der Zerfall bei nahe verwandten Säuren gestaltet, zeigt das Beispiel der beiden (*cis-trans-*) isomeren *Hexahydrophtalsäuren*, aus deren Sibersalzen keine Tetrahydrosäure zu erhalten war, sondern nur freie Säure und undefinierbare Dehydrierungsprodukte. Eine Ausnahmestellung nimmt die *Phtalsäure* ein. Ihr Silbersalz zerfällt, wie schon Birnbaum angibt, über das normale Zwischenprodukt, das mit Jod entsteht, in *Anhydrid*, *Silberjodid* und *Silberjodat*. Hier ist das Bildungsbestreben des *Anhydrids* so groß, daß der Komplex, der Regel entgegen, unter Abgabe von Sauerstoff aus dem organischen Rest in jenes und Silberhypojodit zerfällt, das sich zu Jodid und Jodat disproportioniert.



Für die ganze untersuchte Gruppe von Silbersalzen ist noch zu bemerken, daß bei ihrer Umsetzung mit Jod in keinem einzigen Fall ein *Kohlenwasserstoff* aufgetreten ist, weder Äthan aus Acetat, noch Biphenyl aus Benzoat, noch Äthylen aus Succinat. Daraus ziehen wir den Schluß, daß die *freien Radikale Acyloxyl* R.C:(O)O niemals zur Bildung gelangen, daß die Abspaltung von CO_2 vielmehr stets aus dem Schoße des Komplexes heraus erfolgt. Denn nach allem, was wir von dem Verhalten dieser Radikale anzunehmen haben, sollten sie nach Abgabe von CO_2 wenigstens teilweise zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden.

Digitized by Google

Über die *präparative Verwendung* der hier behandelten Reaktion ist zu sagen, daß sie für den Abbau von Carbonsäuren zu den nächst niederen Alkoholen zunächst in der Fettreihe praktische Bedeutung hat, was durch die Arbeiten von Simonini hinreichend belegt wird. Wenn wir das von uns untersuchte Beispiel der *Phenylessigsäure* verallgemeinern dürfen, so sind die fettaromatischen Säuren gegenüber den rein aliphatischen noch bevorzugt. Für die erwähnte präparative Aufgabe dürfte es in den beiden Reihen kein besseres Verfahren geben. Dagegen ist die Reaktion nicht brauchbar bei *aromatischen Säuren* und versagt völlig bei α,β-ungesättigten. Von Dicarbonsäuren liegen nur die *Glutarsäuren* (Windaus und Klänhardt) und die *Adipinsäuren* in ihrem Bereiche mit der Gewinnung von γ- und δ-Lactonen. Die höheren Homologen wären noch zu untersuchen.

Möglicherweise könnte gelegentlich die Dehydrierung einer *Bernsteinsäure zur Maleinsäure* auf dem angegebenen Weg praktischen Wert haben, unter Umständen auch der besonders glatt verlaufende Abbau von *α-Oxysäuren zu Aldehyden und Ketonen* (Herzog und Leiser).

Beziehungen der Silbersalz–Jod-Reaktion zu anderen Reaktionen.

Die Umwandlungen zweier komplex gebundener Acyloxylgruppen bedingen den Ausgang der Reaktion zwischen organischen Silbersalzen und Jod. Die Gruppe RC:(O)O—, für deren Auftreten als freies Radikal sich bei unserer Untersuchung nicht der geringste Anhaltspunkt ergeben hat, spielt eine beinahe klassische Rolle als Zwischenprodukt bei der Kolbeschen Elektrolyse fettsaurer Salze. Aus ihrer Verdopplung bauen sich die *Diacyl-peroxyde* auf.

Bei der Kolbeschen Reaktion treten als Endprodukte neben CO_2 bisweilen Ester R.COOR auf und sie entstehen in geringem Betrag auch beim thermischen Zerfall der Diacylperoxyde.

$$\mathrm{R.\overset{\cdot\cdot}{C}.O.O.\overset{\cdot\cdot}{C}.R} \longrightarrow \mathrm{R.\overset{\cdot\cdot}{C}.O.R} + \mathrm{CO_2}.$$
$$\mathrm{\quad\ddot{O}\qquad\ddot{O}\qquad\qquad\ddot{O}}$$

Diese Übereinstimmung in der Reaktionsweise, die wir bei allen 3 Reaktionen auf die Acyloxylgruppe zurückzuführen

Digitized by Google

haben, rechtfertigt die Erörterung der Frage, ob zwischen ihnen ein Zusammenhang besteht.

Wir sind der wohl von den meisten Chemikern vertretenen Anschauung, daß bei der Kolbeschen Elektrolyse die Acyloxyl-*ionen* an der Anode zu den *freien Radikalen*[1]) entladen werden und daß die Endprodukte aus der Veränderung dieser ungemein unbeständigen Radikale hervorgehen.[2]) Auf die mannigfachen, zur Absättigung führenden Wege wollen wir hier nicht näher eingehen, sondern nur die Grundreaktion für das Radikal Acetoxyl anführen, die in einem Zerfall in CO_2 und CH_3 besteht. Die in Erscheinung tretende Esterbildung, die für unser Thema von Bedeutung ist, erfolgt aus der Vereinigung von Acetoxyl und Methyl.

Fichter[2]) vertritt die zuerst von Loeb[3]) und Schall[4]) geäußerte Auffassung, daß die Entstehung der Endprodukte von den Diacyl-peroxyden (und von den Persäuren) ausgehe. Die Diacyl-peroxyde sollen aber durch anodische Oxydation der Säureanhydride, die ihrerseits durch Wasserentzug aus den freien Säuren an der Anode gebildet werden, entstehen.

$$\begin{matrix} R.CO \\ R.CO \end{matrix}\!\!>\!O + O \longrightarrow \begin{matrix} R.CO.O \\ R.CO.\dot{O} \end{matrix}\cdot$$

Diese Bildungsweise erscheint wenig plausibel, da Säureanhydride in dieser Weise nicht oxydiert werden können.[5]) Wenn man die Möglichkeit, daß bei der Kolbeschen Reaktion Peroxyde intermediär erzeugt werden, erörtern will, so würde nach unserer Meinung viel eher in einer Polymerisation der freien Acyloxylradikale eine Vorstellung dafür gefunden werden. Die experimentelle Grundlage für die Theorie von Fichter bildet die zuerst von Clover u. A.[6]) aufgefundene, dann durch eigene Arbeiten von Fichter verallgemeinerte Tatsache, daß bei der

[1]) Es ist hierfür belanglos, ob man mit einigen Autoren annehmen will, daß anodischer Sauerstoff die freien Säuren dehydriere, da auch auf diesem Weg die freien Radikale entstehen müßten. Vgl. dazu Gibson, Soc. 127, 475 (1925).

[2]) Fichter u. Krummenacher, Helv. I, 146 (1918); Fichter u. Fritsch, Helv. VI, 329 (1923); Fichter u. Reeb, Helv. VI, 450 (1923); Fichter, Fritsch u. Müller, Helv. VI, 506 (1923).

[3]) Z. El. Ch. 3, 42 (1896). [4]) Z. El. Ch. 3, 83 (1896).

[5]) J. Gibson, Soc. 127, 475 (1925).

[6]) Lit. bei Fichter, a. a. O.

Digitized by Google

thermischen (meist explosionsartig verlaufenden) Zersetzung von Diacyl-peroxyden die Endprodukte der Kolbeschen Reaktion, CO_2, Ester $R.CO_2R$ und Kohlenwasserstoffe auftreten.

Die Bedingungen, unter denen hier der in den Endprodukten zweifellos nahe verwandte Zerfall eintritt, sind nun aber ganz andere, als die bei der Elektrolyse. Man konnte trotzdem damit rechnen, daß hier eine katalytische Mitwirkung des Anodenmetalls im Spiele sei, um so mehr, als wir für den Zerfall der Dioxy-alkyl-peroxyde R.(OH)CH.O.O.CH(OH)R das Platin so außerordentlich wirksam gefunden haben.[1]) Der eine von uns hat daher schon vor 2 Jahren, gemeinsam mit Prof. Pascual-Vila das Verhalten von *Diacetyl-peroxyd* $CH_3.COO—OCOCH_3$ gegenüber Platin und Palladium unter verschiedenen Bedingungen geprüft. Es wurde aber auch nicht andeutungsweise ein Einfluß beobachtet, der zur Abspaltung von Kohlendioxyd und zur Bildung von Äthan geführt hätte.

Aber nicht nur wegen dieses negativen Ausgangs der Versuche halten wir die Entstehung der Diacyl-peroxyde bei der Kolbeschen Elektrolyse für wenig wahrscheinlich. Der von Fichter ins Feld geführte Zerfall der Diacyl-peroxyde ist, worauf wir nicht näher eingehen wollen, ohne Zweifel die Folge ihrer Dissoziation in freie Acyloxylradikale

$$\begin{matrix} R.C:(O).O \\ | \\ R.C:(O).O \end{matrix} \longrightarrow 2R.C:(O)O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} R.C:(O)O \\ + R + CO_2 \end{matrix}$$

und wenn dies zutrifft, hat die Vorstellung von Fichter keine ausreichende Unterlage mehr.

Die anodische Synthese von Sauerstoff-persäuren widerspricht unserer Auffassung nicht. Den freien Radikalen, wie $HO—S\overset{O}{\underset{O—}{\leqq O}}$, das zudem teilweise zu H^+ und $\bar{O}—S\overset{O}{\underset{O—}{\leqq O}}$ dissoziiert ist, fehlt gemäß ihrer Konstitution die Möglichkeit zu einem Zerfall nach Art der freien Acyloxyle. Ihre elementarste Form der Absättigung besteht in der Zersetzung des Wassers, aus der über das Radikal Hydroxyl der anodische Sauerstoff sich bildet.

Bei großer Stromdichte, wenn also die Konzentration der entladenen Ionen, d. h. Radikale, groß wird, kommt ihre Polymerisation an der Valenz-

[1]) A. **431**, 322 (1923).

Digitized by Google

lücke und damit das Peroxydsystem zustande. Wir haben die beiden Vorgänge

$$HO.SO_2 + H_2O \longrightarrow HOSO_2H + OH;\ 2OH \longrightarrow H_2O + O \text{ und}$$
$$2HOSO_2 \longrightarrow HO.S(O_2)O.O.(O_2)SOH.$$

Wir halten es für durchaus möglich, daß unter ähnlichen Bedingungen auch Peroxyde organischer Säuren zu erhalten sind.

Der Zerfall der *Diacyl-peroxyde* ist in seinen Produkten reichhaltiger als die Silbersalz–Jod-Reaktion. In jedem Fall wird *Kohlendioxyd* entbunden, aber die Bildung des *Esters*

$$R.C(O).O—O(O):C.R \longrightarrow R.C:(O)O.R + CO_2$$

erfolgt nur in beschränktem Maße, während sie dort die Hauptreaktion darstellt. Einen viel breiteren Raum nimmt die Veränderung ein, die für die Kolbesche Elektrolyse charakteristisch ist, Zerfall in $2CO_2$ und R—R; wir haben sie bei der von uns untersuchten Reaktion überhaupt nicht beobachtet. Endlich haben in jüngster Zeit Böeseken[1]) und seine Schüler Gelissen und Hermans[2]) in schönen Arbeiten am Dibenzoyl-peroxyd gezeigt, daß seine Zerfallsprodukte mit wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Benzol und Homologen, Alkoholen, Eisessig, aber auch mit Tetrachlorkohlenstoff, nach Art von Radikalen sich umsetzen, wofür auch in dem Bestreben, sich mit Wasserstoff abzusättigen, das treibende Moment zu finden ist. Im Verlauf der Silbersalz–Jodreaktion hat sich auch für dieses Verhalten keine Andeutung feststellen lassen und wir halten es daher für ausgeschlossen, daß Peroxyde dabei irgendeine Rolle spielen.

Noch ehe die erste Abhandlung der holländischen Chemiker erschienen war, haben wir von den erörterten Gesichtspunkten aus das Studium des Dibenzoyl-peroxyds begonnen und beobachtet, daß bei der Zersetzung von Dibenzoyl-peroxyd in Gegenwart von Jod eine ansehnliche Menge von *Jodbenzol* entsteht. Wir haben uns mit Rücksicht auf die dann herausgekommenen Publikationen von dem Gebiet abgewandt, möchten auch in der theoretischen Behandlung der für unser Thema sehr bedeutungsvollen Resultate den genannten Autoren jetzt nicht vorgreifen.

Als Ergebnis dieser kurzen vergleichenden Betrachtung

[1]) Böeseken u. Gelissen, Rec. 43, 869 (1924).
[2]) B. 58, 285, 476, 764, 984 (1925).

Digitized by Google

der 3 Reaktionen läßt sich zusammenfassen, daß der Mechanismus der von uns untersuchten Umsetzung weder mit dem Verlauf der Kolbeschen Elektrolyse noch mit dem Zerfall der Diacyl-peroxyde in gleichen Bahnen sich bewegt.

Es tritt, um mit einer einfachen Gegenüberstellung zu schließen, bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Komplex das freie Acyloxylradikal (neben R) ebenso wenig auf, wie bei der entsprechenden Reaktion der *Malonsäure* etwa das Radikal $COOH.CH_2$ neben atomarem Wasserstoff. In beiden Fällen handelt es sich um Reaktionen, bei denen die Bestandteile, die das Endprodukt ergeben, das molekulare Kraftfeld nicht überschreiten.[1])

Beschreibung der Versuche.

Präparatives.

Die Silbersalze wurden im Vakuumexsiccator getrocknet und soweit sie nicht zersetzlich waren, in der Trockenpistole bei 61° über P_2O_5 von den letzten Wasserspuren befreit. Das Jod wurde über P_2O_5 sublimiert und in fein gepulvertem Zustand zur Umsetzung gebracht. Diese erfolgte entweder in der Suspension des Silbersalzes in Äther, Petroläther, Benzol oder auch Xylol, oder in feiner Mischung mit dem 3—6 fachen Volumen von chemisch reinem Quarzpulver. Arbeitete man in niedrig siedendem Lösungsmittel, so ließ man in der Suspension die Bildung der Zwischenverbindung eintreten, destillierte ab und führte durch weitere Erhitzung — stets im Heizbad — deren Zersetzung durch.

Die Reaktion wurde in einem Fraktionierkolben vorgenommen, dessen Rohr über eine kleine P_2O_5-Vorlage mit 2 Péligot-Röhren verbunden war. Sie dienten, mit Barytwasser beschickt, zur Aufnahme und nachfolgenden Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen CO_2, das nach der Umsetzung durch einen trockenen und CO_2-freien Luftstrom herüber getrieben wurde.

I. Mono-carbonsäuren.

Essigsäure.

Die Angaben von Simonini über die Reaktion des Silberacetats wurden bestätigt. Das Salz nimmt bei Raumtemperatur *ein* Äquivalent Jod auf, ohne daß CO_2 frei wird. Das Zwischenprodukt war weder in Benzol noch in Petroläther in Lösung zu bringen. Nach Zugabe von Wasser wurde die ganze Essig-

[1]) Vgl. dazu H. Wieland, Rec. 41, 576 (1922).

Digitized by Google

säure frei, im Rückstand befand sich AgJ und $AgJO_3$ im Verhältnis 5:1.

Bei der Zersetzung der Zwischenverbindungen tritt stets eine schnell wieder verschwindende Rotfärbung auf.

3,34 g Silberacetat, mit 2,54 g Jod und Quarzsand gemischt, wurden nach Verdrängung der Luft durch CO_2 zur Reaktion gebracht. In einem vorgeschalteten, mit Lauge beschickten Eudiometer wurde auch nach Verdrängung des Gasraums im Reaktionsgefäß durch CO_2 kein indifferentes Gas, etwa ein Kohlenwasserstoff, aufgefangen.

Derselbe Ansatz, im Zeiselschen Methoxylbestimmungsapparat in Reaktion gebracht, führte in vorgelegter $AgNO_3$-Lösung zu keiner Trübung, so daß also auch nicht spurenweise *Methyljodid* gebildet wird.

Capronsäure.

Das Silbersalz (48,35 Proc. Ag, ber. 48,38) nahm in der Kälte genau ein Äquivalent Jod auf. Der so gebildete Zwischenkörper war in heißem Petroläther (80—110°) etwas löslich und krystallisierte daraus beim Erkalten in hellgelben, feinen Nadeln.

6,69 g Silbersalz mit 3,8 g Jod im Gemisch mit Quarzpulver erhitzt, spalteten 0,556 g CO_2 (42 Proc. statt 50 Proc.) ab. Es wurden 3,96 g *Amylcapronat* (71 Proc.) und 0,32 g *freie Säure* isoliert.

Die Erwartung, daß die Komplexverbindung aus *Silberpalmitat* wegen der längeren Kette in organischen Lösungsmitteln leichter löslich sein werde, bestätigte sich nicht.

Das Silbersalz der *Trichloressigsäure* nahm in der Kälte ebenfalls ein Äquivalent Jod auf. Das Zwischenprodukt zersetzte sich mit Wasser in der üblichen Weise zu Jodid, Jodat und freie Säure. Die thermische Spaltung trat erst bei 110° ein und ließ unter den Reaktionsprodukten *Silberchlorid* auftreten, ein Anzeichen dafür, daß eine komplizierte Reaktion vor sich gegangen war. Silber-trichloracetat für sich zersetzt sich unter Bildung von AgCl schon bei 80°.

Bernsteinsäure-monoäthylester.

Das Silbersalz wurde in langen Nadeln erhalten, die in Wasser ziemlich löslich waren, bei 25° zu 2,18 Proc.

0,4485 g Subst.: 0,1918 g Ag.

$C_6H_9O_4Ag$ Ber. Ag 42,65 Gef. Ag 42,77.

Das Zwischenprodukt, das unter Verbrauch von 1 Äquivalent

Digitized by Google

Jod entsteht, ist in Äther etwas löslich. 25,3 g Silbersalz wurden mit 12,7 g Jod unter Zumischung der vierfachen Quarzmenge unter 50 ccm absolutem Äther geschüttelt. Nach einiger Zeit war das Jod verbraucht. Nach Abdampfen des Äthers steigerte man die Badtemperatur nach und nach bis auf 150° und hielt sie dort 2 Stunden lang. Dabei wurden 1,28 g CO_2 (29 Proc. von 2 Mol) abgespalten. Die organische Substanz wurde mit Äther extrahiert (12,1 g), nach der Wägung wieder in Äther aufgenommen und in dieser Lösung mit einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Suspension von Säure befreit.

Die sauren Anteile bestanden aus etwas *Bernsteinsäure*, in der Hauptsache aber aus der zurückgebildeten *Estersäure*. Siedep.$_{18-20}$ 147—149°. 7,95 g. Das Destillat reagierte gegen Permanganat stark ungesättigt. Da ein Trennungsversuch durch weitere Fraktionierung keinen Erfolg hatte, verseifte man die ganze Menge mit methylalkoholischem Kali, zog das isolierte Säuregemisch, vorwiegend Bernsteinsäure, dreimal mit je 10 ccm kaltem Äther aus und sublimierte den stark ungesättigten Rückstand vom Auszug mit etwas P_2O_5 bei 110°/12 mm. Es wurde eine geringe Menge *Maleinsäureanhydrid* erhalten. Schmelzpunkt 53°, nach dem Aufkochen mit Wasser 129°.

Es müssen aber bei der Reaktion außer Malein-estersäure noch andere ungesättigte Produkte von saurer Natur entstanden sein, vielleicht Fumar-estersäure.

Die *neutralen Bestandteile* (3,51 g) rochen ausgesprochen nach Acrylsäureester, der aber nicht zu isolieren war. Bei der Destillation kam ein geringer Vorlauf von Siedep.$_{12}$ 103°, offenbar *Bernsteinsäureester*, deren Siedepunkt bei 104—105°/12 mm liegt. Bei der Verseifung entstand Bernsteinsäure. Der neutrale Ester war durch Umesterung entstanden und korrespondiert mit der im sauren Anteil gefundenen Säure. Die Hauptmenge ging bei 166—171°/12 mm über und besaß nach wiederholter Fraktionierung die Zusammensetzung des noch nicht beschriebenen

Bernsteinsäure-äthyl-β-carbäthoxyäthyl-esters

$$H_5C_2 . O . CO . CH_2 . CH_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5,$$

der nach der Esterbildungsreaktion neben CO_2 zu erwarten war.

0,1260 g Subst.: 0,2484 g CO_2, 0,0816 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_6$ (246)	Ber. C 53,63	H 7,37
	Gef. „ 53,78	„ 7,25.

Digitized by Google

Mol.-Gew.-Bestg. nach Rast
0,0186 g Subst.: 0,0904 g Campher. $\Delta = 32°$
0,0084 g „ 0,0670 g „ . $\Delta = 20°$.
Mol.-Gew. Ber. 246 Gef. 265, 251.

Bei der Verseifung des Esters, eines farblosen, schwach riechenden Öles, wurde Bernsteinsäure erhalten, die gleichzeitig zu erwartende Hydracrylsäure zu isolieren, reichte das Material nicht aus.

Phenylessigsäure.

Das Silbersalz (44,40 Proc. Ag statt 44,60 Proc.) reagierte in der Kälte mit einem Äquivalent Jod. Bei der Zersetzung des gebildeten Zwischenprodukts trat eine schnell vorübergehende carminrote Färbung auf und eine Spur von Jod wurde frei. Die thermische Spaltung erfolgt schon bei 55—65°.

Bei der Umsetzung von 24,3 g Silbersalz ($^1/_{10}$ Mol) mit 12,69 g Jod unter Äther, wie beschrieben, trat Selbsterwärmung ein, die den Äther zum Sieden brachte. Nach Abdestillieren des Äthers und einstündigem Erhitzen auf 80° wurden 1,950 g CO_2 (44 Proc.) abgespalten. Aus dem mit Äther extrahierten Rückstand gewann man durch Entsäuern 1,35 g Phenylessigsäure (10 Proc.) und 10,2 g Neutralsubstanz. Siedep.$_{12}$ 175 bis 176°, bei gewöhnlichem Druck 318—320°. Ausbeute 9,35 g (68 Proc.). Es lag *Phenylessigsäure-benzylester* vor.

0,1114 g Subst.: 0,3250 g CO_2, 0,0632 g H_2O.
$C_{15}H_{14}O_2$ (226) Ber. C 79,62 H 6,24
Gef. „ 79,59 „ 6,34.

Nach der Verseifung wurden Phenylessigsäure und Benzylalkohol (als Benzoesäure) nachgewiesen.

Triphenylessigsäure.

Bildung der Zwischenverbindung aus dem Silbersalz (27,54 Proc. Ag statt 27,31 Proc.) wie üblich. Zersetzung schon bei 35—40°.

3,95 g Silbersalz wurden unter 10 ccm Benzol mit 1,27 g Jod in Reaktion gebracht. Beim Erhitzen des Gemisches auf 80° wurden in 1 Stunde 0,210 g CO_2 (48 Proc.) abgespalten. Die Benzollösung gab an Soda 0,09 g Triphenylessigsäure ab, aus der entsäuerten und eingeengten Benzollösung wurden durch

Digitized by Google

Zugabe von warmen Petroläther nach dem Erkalten 1,7 g des vollkommen reinen *Triphenylessigsäure-triphenylmethylesters* vom Schmelzp. 183—184° erhalten, aus der Mutterlauge noch 0,51 g, so daß man es hier mit einer nahezu quantitativen Esterbildung zu tun hat.

3,621 mg Subst.: 11,745 mg CO_2, 1,940 mg H_2O.

$C_{39}H_{30}O_2$ (530)	Ber. C 88,26	H 5,73
	Gef. „ 88,48	„ 5,99.

Das Auftreten der charakteristischen Triphenylmethylfärbung wurde während der Reaktion *nicht* beobachtet. Wir haben ferner noch 2,23 g Silbersalz mit 0,85 g Jod umgesetzt und unter Schütteln in Sauerstoffatmosphäre langsam auf 80° erhitzt. Auch hier konnte nur Ester, aber kein Triphenylmethylperoxyd gefunden werden, ebenso wenig bei einem Versuch, bei dem unter Einleiten von Sauerstoff zum Silbersalz bei 80° eine Jodlösung in Benzol unter Umschütteln zugetropft wurde. Damit ist bewiesen, daß das freie Radikal Triphenylmethyl während der Reaktion *nicht* auftritt.

Cholsäure.

Das Silbersalz (20,51 Proc. Ag statt 20,94 Proc.) setzte sich in der Kälte mit einem Äquivalent Jod um, aber aus dem Zwischenprodukt aus 10,3 g Silbersalz wurden beim Erhitzen auf 90° nur 0,004 g CO_2 entbunden. Ein anderer Versuch zeigte, daß auch beim Erhitzen auf 200° nicht mehr CO_2 abgespalten wird. Hier tritt also die normale Reaktion praktisch überhaupt nicht ein. Auffallenderweise wurden in einer gekühlten Vorlage 0,4 g Wasser aufgefangen, obwohl freie Cholsäure erst über 200° Wasser abzuspalten beginnt. Die Reaktionsprodukte waren dem Verlauf entsprechend saurer Natur; man isolierte 4,31 g Cholsäure neben ätherlöslichen ungesättigten Säuren, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Einen ähnlichen Ausgang nahm die Reaktion beim Silbersalz der *Cholansäure*, d. h. es wurde nur wenig CO_2 dabei abgespalten.

Crotonsäure.

5,80 g des Silbersalzes (56,28 Proc. Ag statt 55,92 Proc.) nahmen in ätherischer Suspension 3,85 g Jod auf. Auch beim Erwärmen trat keine CO_2-Entbindung ein (selbst nicht bei 200°, wie ein eigener Versuch zeigte). Aus dem zersetzten Zwischenkörper, der nach Zugabe von Wasser kein Silberjodat, sondern nur Jodid enthielt, wurden mit Äther 2,4 g organische Substanz extrahiert. Daraus wurden durch mehrfaches Ausziehen mit

Digitized by Google

niedrig siedenden Petroläther 1,35 g *Crotonsäure* zurückgewonnen. Das Übrige, auch stark ungesättigt, war nicht krystallisiert zu erhalten und zersetzte sich beim Versuch einer Vakuumdestillation.

Zimtsäure.

Im Gegensatz zum Silber-crotonat liefert das in der üblichen Weise mit Jod umgesetzte zimtsaure Silber (42,01 Proc. Ag statt 42,32 Proc.) ein Zwischenprodukt, das bei 105—110° über die Hälfte der zu erwartenden Menge an CO_2 abspaltet (25,49 g Subst.: 1,15 g = 26 Proc. CO_2). Der organische Rückstand enthielt 5,32 g (36 Proc.) *Zimtsäure*. Die *neutralen Anteile* bildeten ein hellbraunes, ungesättigtes Harz, das man vergeblich zu krystallisieren trachtete und das sich bei 180°/0,3 mm zu zersetzen begann. Auch bei der Verseifung wurde nichts brauchbares erhalten. Wir vermuten, daß der auf Grund der CO_2-Abspaltung zu erwartende ungesättigte Enolester $C_6H_5.CH{=}CH.CO.O.CH{=}CH.C_6H_5$ schon während der Reaktion verharzt.

Der Versuch wurde ohne besseres Ergebnis mehrere Male wiederholt.

Phenylpropiolsäure.

Die Fällung des Silbersalzes (42,77 Proc, Ag statt 42,65 Proc.) muß in kalter Lösung vorgenommen werden, da schon bei etwa 40° CO_2 entweicht und Phenylacetylen-silber gebildet wird. In der Kälte reagiert phenylpropiolsaures Silber nicht mit Jod. Darum sagt der mit 5,06 g Silbersalz in 10 ccm Benzol bei Siedetemperatur ausgeführte Versuch, bei dem dauernd CO_2 entbunden wurde (0,805 g = 91 Proc.) über die Reaktionsweise des Säuresalzes nichts aus. Es wurden 5,44 g = 2,14 Äquivalente Jod aufgenommen und aus der Lösung nach dem Eindampfen eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten, aus der weiße Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 118° (Tri-jod-styrol 0,35 g) auskrystallisierten.

0,1268 g Subst.: 0,1848 g AgJ.

C_8H_5J (482) Ber. J 79,03 Gef. J 78,78.

Die Flüssigkeit ging in der Hauptsache bei 114—116°/12 mm über und hinterließ noch eine kleine Menge Tri-jodstyrol. Es wurden 4,15 g *Phenyl-jod-acetylen* gewonnen.

0,1898 g Subst.: 0,1950 g AgJ.

C_8H_5J (228) Ber. J 55,68 Gef. J 55,53.

Benzoesäure.

Benzoesaures Silber (47,20 Proc. Ag statt 47,12 Proc.), mit Jod gemischt, verpufft bei 150—160°. In Suspension in Äther

Digitized by Google

oder Benzol wird bei Raumtemperatur unter Erwärmung ein Äquivalent Jod aufgenommen. Wir haben die Komplexverbindung der einfachsten aromatischen Säure, die sich wegen ihrer Unlöslichkeit ebenso wenig, wie fast alle anderen isolieren ließ, auf ihre Zusammensetzung untersucht, indem wir äquivalente Mengen Silberbenzoat und Jod und 10 ccm Äther zusammentreten ließen, das Zwischenprodukt mit 1 ccm Wasser zersetzten und freie Benzoesäure, Silberjodid und Silberjodat bestimmten.

Einsatz: 0,572 g Silberbenzoat, 0,317 g Jod. Es wurden erhalten: 0,304 g $C_6H_5.COOH$, 0,493 g AgJ, 0,112 g $AgJO_3$. Nach der Gleichung:

$$6\,C_6H_5COOAg + 3\,J_2 + 3\,H_2O = 6\,C_6H_5.COOH + 5\,AgJ + AgJO_3$$

waren zu erwarten: 0,305 g $C_6H_5.COOH$, 0,489 g AgJ, 0,117 g $AgJO_3$.

Das Silberjodat wurde durch heißes Ammoniak aus seinem Gemisch mit Silberjodid ausgezogen, nachdem die organische Substanz vorher durch Äther weggenommen war.

Wie man sieht, hat die Komplexverbindung der aromatischen Säure dieselbe Zusammensetzung wie sie Simonini für die Fettreihe festgestellt hat.

Um den Gang der Zersetzung dieser Komplexverbindung kennen zu lernen, wurden nach mehreren Vorversuchen 114,45 g Silberbenzoat (0,5 Mol) mit 63,5 g Jod und dem vierfachen an fein gepulvertem Quarz gemischt, das Ganze mit 250 ccm absolutem Äther übergossen und durch Umschütteln zur Reaktion gebracht. Nach kurzer Zeit war unter Sieden des Äthers fast alles Jod verbraucht, die Masse hatte sich in einen voluminösen, hellgelben Brei verwandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Temperatur des Heizbades auf 150° erhöht, wobei CO_2-Entwicklung einsetzte; bei 160° wurde sie stärker. Schließlich wurde noch 1 Stunde auf 180° erhitzt. Es spalteten sich 7.45 g CO_2 (34 Proc. von 2 Mol) ab. Das Gemisch steigerte seine Temperatur über die des Bades hinaus; ein Innenthermometer stieg kurze Zeit bis auf 190°.

Der Ätherauszug des erkalteten Kolbeninhalts gab an Sodalösung 18,4 g *Benzoesäure* ab (30 Proc.); eine Jodbenzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Der neutrale Anteil, der im Äther geblieben war, wurde nach Entfernung des Lösungsmittels mit Wasserdampf destilliert. Das leicht flüchtige Öl, das überging, siedete wie *Jodbenzol* bei 187—188° und gab beim Einleiten von Chlor in seine Chloro-

Digitized by Google

formlösung die gelben Nadeln von Phenyl-jodidchlorid (Zersetzungsp. 112°) Die Menge des Jodbenzols betrug 7,1 g. Biphenyl konnte nicht aufgefunden werden, weder bei der Wasserdampfdestillation noch im Rückstand.

Dieser, eine braungelbe zähe Masse darstellend, wurde in konz. ätherischer Lösung nach und nach mit niedrig siedendem Petroläther fraktioniert gefällt. Die dunkleren Bestandteile wurden ausgeschieden und verloren mit der Abtrennung des leichter Löslichen ihre Löslichkeit in Äther. Schon dadurch erwiesen sie sich als polymere, der Aufklärung nicht weiter zugängliche Stoffe.

Was nach Zugabe einer mäßigen Menge Petroläther in Lösung blieb, setzte nach dem Abdunsten der Lösungsmittel da und dort einige Krystalle an. Ihre Menge war aber zu gering, als daß man der Hochvakuumdestillation hätte entraten können. Sie lieferte bei 0,25 mm 2 Fraktionen, eine von 125—140°, die zweite von 150—170°. Ein ansehnlicher Rückstand geriet bei 205° Badtemperatur in Zersetzung. Das erste Destillat ließ bei der Wiederholung einen bei 134—137°/0,4 mm übergehenden Anteil in der Vorlage vollkommen erstarren. Die farblosen Krystalle (0,9 g) wurden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und durch Schmelzpunkt (67—68°, Mischprobe) und Analyse als *Benzoesäurephenylester* erkannt.

0,1340 g Subst.: 0,3860 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198)	Ber. C 78,76	H 5,09
	Gef. „ 78,59	„ 5,14.

Die tatsächliche Ausbeute an Ester übertrifft naturgemäß die rein isolierte Menge, bleibt aber in jedem Fall außerordentlich gering gegenüber der in der Fettreihe. Man muß dabei freilich berücksichtigen, daß die Zersetzungstemperatur der aromatischen Komplexverbindung besonders hoch ist und daß dadurch die Geschwindigkeit von anderen Reaktionen zum Nachteil der Esterbildung gesteigert werden könnte. Ein typischer Unterschied besteht schon im Auftreten von Jodbenzol, während Methyljodid aus Silberacetat nicht gebildet wird.

Die übrigen Fraktionen, die nicht krystallisiert und auch nicht einheitlich waren, mußten mit methylalkoholischem Kali verseift werden. Es konnten isoliert werden: Benzoesäure und Phenol (aus Benzoesäurephenylester) und *p-Jodphenol*, das offenbar auch als Benzoesäureester in dem Ge-

Digitized by Google

misch enthalten gewesen war. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallieren aus Wasser bei 91°.

Die dunklen Rückstände von der Behandlung des neutralen Anteils mit Petroläther verharzten bei der Verseifung mit alkoholischem Kali noch weiter. Dabei wurden auch noch geringe Mengen von Benzoesäure, Phenol und p-Jodphenol isoliert.

Für das Auftreten des Benzoesäure-p-jodphenylesters haben wir nur die Erklärung, daß er sich sekundär durch Jodierung des Phenylesters gebildet hat.

Im anorganischen Rückstand befanden sich 5,5 g zurückgebildetes Silberbenzoat, als Gegenstück zu dem entstandenen Jodbenzol; Silberjodat war nicht vorhanden.

Führt man die Umsetzung zwischen Silberbenzoat und Jod ohne Zugabe von Äther aus, so sublimiert ein Teil des Jods weg und man erhält eine größere Menge von Silberbenzoat. Im übrigen verläuft der Prozeß wie geschildert. Nur erhielten wir bei der Wasserdampfdestillation neben Jodbenzol eine im Kühler zu farblosen Blättchen erstarrende Substanz, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 129° schmolz und als *p-Dijodbenzol* erkannt wurde (0,4 g).

0,1830 g Subst.: 0,2598 g AgJ.

$C_6H_4J_2$ (330) Ber. J 76,96 Gef. J 76,74.

Wir vermuten, daß die von Birnbaum und Reinherz[1]) bei der gleichen Reaktion erhaltenen Krystalle vom Schmelzp. 128—130°, die von ihnen ohne Analyse als jodiertes Biphenyl angesehen wurden, mit p-Dijodbenzol identisch waren. Seine Bildung ist wohl auch auf eine durch die hohe Reaktionstemperatur bedingte Substitution zurückzuführen.

Oxysäuren.

Glykolsäure.

Beim Erhitzen von 1,83 g Silbersalz mit der Lösung von 1,27 g Jod in Benzol wurden nach und nach 0,155 g (35 Proc.) CO_2 abgespalten. Ein Zwischenprodukt konnte nicht beobachtet werden. Bildungs- und Zerfallstemperatur liegen, wie bei allen untersuchten Oxysäuren, außer Benzilsäure, nahe beieinander. Zur Neutralisation der zurückgebildeten *Glykolsäure* wurden 25,5 ccm $^n/_{10}$-KOH verbraucht. *Formaldehyd* war wegdestilliert und hatte sich z. T. polymer im Kühlrohr niedergeschlagen, teils war er in einer Äthervorlage reichlich nachzuweisen.

Milchsäure.

3,94 g Silbersalz, in Benzol suspendiert, nahmen bei 50—60° unter gleichzeitiger CO_2-Entbindung (0,403 g = 46 Proc.) nach und nach 2,54 g

[1]) B. **15**, 456 (1882).

Digitized by Google

Jod auf. In eine gekühlte Äthervorlage ging reichlich *Acetaldehyd* über, die wieder frei gewordene Milchsäure verbrauchte 26,4 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Mandelsäure.

2,59 g Silbersalz reagierte mit der Lösung von 1,27 g Jod in 5 ccm Benzol schon bei Raumtemperatur unter CO_2-Entwicklung (0,207 g = 47 Proc.). Durch Entsäuern wurden 0,71 g *Mandelsäure* (46 Proc.), durch Destillation des neutralen Anteils 0,63 g (60 Proc.) *Benzaldehyd* erhalten. Nebenprodukte waren nicht gebildet. Die Ausbeute an Aldehyd ist zu hoch, wahrscheinlich enthielt er etwas Benzol beigemischt.

Der Versuch zeigt aber doch deutlich, daß die Silbersalze der aromatischen α-Oxysäuren besonders glatt nach der auf S. 51 u. 55 gegebenen Gleichung reagieren. Präparative Bedeutung kommt der Reaktion kaum zu, da ja α-Oxysäuren in der Regel aus Aldehyden dargestellt werden.

Benzilsäure.

Hier ließ sich das Auftreten der Zwischenverbindung erkennen. Das Silbersalz nahm in der Kälte ein Äquivalent Jod auf, ohne daß CO_2 abgespalten wurde. Als man Wasser zugefügt hatte, ließ sich die Bildung von *Silberjodat* nachweisen Die thermische Zersetzung erfolgt bei 55—60°. Aus der Umsetzung von 6,7 g benzilsauren Silber und 2,54 g Jod in 20 ccm Benzol wurden 0,370 g (42 Proc.) CO_2 aufgefangen. Aus dem Rückstand wurden in der üblichen Weise 1,92 g *Benzilsäure* (42 Proc.) vom Schmelzp. 150° isoliert. Die neutrale Substanz erstarrte beim Animpfen mit *Benzphenon* vollständig. Aus Alkohol, Schmelzp. 47°. Oxim Schmelzp. 141—142°. Keine Nebenprodukte.

II. Dicarbonsäuren.

Oxalsäure.

3,04 g Silberoxalat, mit 2,54 g Jod und Quarz vermischt, reagierten bei 40—45° ziemlich lebhaft. Es wurden 0,866 g (statt 0,88, also 98,4 Proc.) CO_2 abgespalten.

Aus *malonsaurem Silber* wurden unter gleichen Umständen 62 Proc. CO_2 frei; der organische Rückstand war stark jodhaltig, auch war noch etwas Silbersalz unverändert geblieben.

Bernsteinsäure.

Die Reaktion des Silbersuccinats wurde besonders gründlich studiert. Dieses Salz (65,00 Proc. Ag statt 65,03) setzte sich

Digitized by Google

besonders langsam mit Jod um, in Benzol suspendiert bei 80°, ohne daß CO_2 dabei frei wird; erst bei 135—140° tritt dieser Zerfall ein.

Nachweis des Zwischenproduktes. 0,664 g Silbersalz, mit 0,508 g Jod und Quarzpulver innig gemischt, wurden 4 Stunden lang auf 90° gehalten; die Umsetzung hatte stattgefunden, ohne daß praktisch CO_2 frei wurde. Trockenes Aceton entzog dem Gemisch keine organische Substanz. Nach der Behandlung einer Probe des Gemisches mit verdünntem Ammoniak waren im Filtrat reichlich *Jodat* und *Bernsteinsäure* nachzuweisen. Die übrige Menge wurde 1 Stunde auf 170° erhitzt, wobei CO_2 entwich. Jetzt wurde der organische Bestandteil von Aceton aufgenommen, Jodat war nach Wasserzusatz nicht mehr nachzuweisen.

Thermische Zersetzung des Zwischenproduktes. 33,2 g Silbersuccinat (0,1 Mol) wurden mit 26 g Jod und Quarzsand gut vermischt, die Mischung erhitzte man langsam auf 100°, dann auf 150°. Von 130° ab entwickelte sich CO_2 und die Innentemperatur stieg, trotz Wegnahme des Heizbades, kurze Zeit bis auf 170°. Eine kleine Menge *Maleinsäure-anhydrid* (Schmelzp. 53°, nach dem Aufkochen mit Wasser 129—130°) sublimierte weg. Man hielt 2 Stunden lang auf 160°; darnach waren 2,59 g (29 Proc.) CO_2 abgespalten.

Die erkaltete Masse wurde 6 Stunden lang mit absolutem Äther im Apparat extrahiert, eine kleine Menge unverbrauchten Jods wurde im Siedekolben mit Silberpulver gebunden. Der anorganische Rückstand enthielt weder Jodat noch Succinat, nur eine geringe Menge mit Aceton herausnehmbarer Bernsteinsäure. Verdünnter Ammoniak löste 0,5 g einer dunkelbraunen huminartigen Substanz.

In den Äther- und Acetonextrakten waren zusammen 8,4 g organische Substanz enthalten. Sie war krystallinisch und durch mehrfaches Ausziehen mit jeweils 5 ccm Äther oberflächlich zu scheiden:

Der schwer lösliche Anteil (4,5 g) lieferte, aus Aceton und dann aus Wasser umkrystallisiert, 3,8 g *Bernsteinsäure* vom Schmelzp. 182—183° (32 Proc. vom ungesetzten Ag-Salz).

3,9 g waren vom Äther aufgenommen worden. Davon vermischte man 1,9 g mit einer guten Messerspitze P_2O_5 und erhielt durch Sublimation[1]) bei 110° (Bad) und 12 mm *Maleinsäure-*

[1]) Dabei trat, wohl durch Zersetzung jodhaltiger Nebenprodukte, etwas freies Jod auf.

Digitized by Google

anhydrid (Schmelzp. 53°); mit etwas Wasser wurden 1,31 g *Maleinsäure* gewonnen, so daß bei der Reaktion mindestens 2,65 g von dieser Säure entstanden sind. Ein Sublimationsversuch ohne P_2O_5 lieferte kein Anhydrid; bei der Reaktion des Silbersuccinats ist daher die *Säure* gebildet worden. Auch die Bernsteinsäure ist nicht als Anhydrid im Reaktionsgemisch enthalten.

Schmelzpunkt der erhaltenen Maleinsäure 129—130°. 0,0780 g Subst.: 13,42 ccm $^n/_{10}$-KOH (ber. 13,45).

Besondere Versuche zielten auf den Nachweis gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Es wurden aber nur geringe Mengen *Kohlenoxyd* festgestellt, aus einem Ansatz mit 3,32 g Silbersalz 11 ccm (brennbar, unlöslich in KOH und Bromwasser, absorbierbar von ammoniakalischer Kupfer-2-chloridlösung).

Bilanz der Carboxylgruppen. Um der Annahme gewiß zu sein, daß das entwickelte Kohlendioxyd ausschließlich aus Carboxylgruppen stammt, nicht etwa z. T. durch eine, den Zerfall der Komplexverbindung begleitende innere Oxydation verursacht sei, wurde folgender Versuch durchgeführt.

1,66 g Silbersuccinat ($^1/_{200}$ Mol) wurden, wie beschrieben, mit 1,3 g Jod in 3stündigem Erhitzen auf 160° umgesetzt. Es entstanden 0,123 g CO_2 = 27,9 Proc. Zur Neutralisation des Rückstandes wurden 19,01 ccm $^n/_3$- = 6,33 ccm $^n/_1$-KOH verbraucht. Das entspricht 63,3 Proc. der im Silbersalz vorhandenen COOAg-Gruppen.

Wir finden also im ganzen 91,2 Proc. Carboxyl wieder, während in dem zu widerlegenden Fall über 100 Proc. hätten gefunden werden sollen. Unser Defizit dürfte durch geringen Sublimationsverlust und durch die Nebenreaktion der CO-Bildung hinreichend erklärt werden.

Weinsäure.

Silbertartrat spaltete erst bei 165—170° langsam CO_2 ab (20 Proc.); die organische Substanz war teilweise verkohlt, die Masse enthielt kein Silberjodat.

Glutarsäure.

Nachweis des Zwischenproduktes. 3,46 g ihres Silbersalzes verbrauchten 1,27 g Jod im Gemisch mit Quarzpulver 4 Stunden lang auf 60° erwärmt ohne CO_2-Abspaltung. Absoluter Äther entzog weder Jod noch organische Substanz. In einer Probe bildete sich mit Wasser reichlich Silberjodat. Der Rest spaltete, auf 150° erhitzt, CO_2 ab, enthielt nun in Äther Lösliches und gab mit Wasser kein Jodat mehr. Die Endprodukte der Reaktion sind von Windaus und Klänhardt (a. a. O.) untersucht.

Digitized by Google

Adipinsäure.

Das Auftreten des Zwischenproduktes (bei 90°) wurde in der mehrfach beschriebenen Weise nachgewiesen. Zur Durchführung der Endreaktion erhitzte man 36 g Silber-adipinat (0,1 Mol; 59,80 Proc. Ag statt 59,96 Proc.) mit 25 g Jod und Quarz gemischt 2 Stunden auf 90° und eine weitere Stunde auf 150°. Abspaltung von 2,98 g CO_2 (34 Proc.). Aus dem Rückstand wurden mit absolutem Äther 7,21 g organische Substanz extrahiert. Durch Digerieren mit wenig Äther wurden 3,26 g der schwerer löslichen *Adipinsäure* abgetrennt (aus Wasser umkrystallisiert, Schmelzp. 147°). Das von Äther Aufgenommene war anfangs in Wasser leicht löslich, wurde aber bald dickflüssiger und erstarrte zu einem Brei von kleinen Krystallwarzen. Da diese Erscheinung auf das Auftreten des dimeren *δ-Valerolactons* hindeutete, wurde der Rückstand vom Ätherauszug mit 15 ccm 3 n-methylalkoholischem Kali 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern und Verdünnen schüttelte man mehrfach mit Äther aus. Im ersten Anteil befand sich Adipinsäure, im zweiten eine Säure, die beim Erhitzen Jod ausschied. Der Inhalt der weiteren Auszüge destillierte unter 12—13 mm zwischen 112° und 130°. Durch Wiederholung der Destillation wurden 0,4 g analysenreines δ-Valerolacton gewonnen. Siedep.$_{13}$ 113—118°.

0,1644 g Subst.: 0,3598 g CO_2, 0,1170 g H_2O.

$C_5H_8O_2$ (100)	Ber. C 59,97	H 8,05
	Gef. „ 59,69	„ 7,96.

Die übrige Substanz polymerisierte sich wieder und bestand, obwohl sie sich gegen Permanganat ungesättigt verhielt, vorwiegend aus demselben Lacton.

0,3 g Rohlacton wurden mit 2 g Natriumbichromat in 35 ccm 2 n-Schwefelsäure 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Der auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampften Lösung wurde durch mehrfaches Ausäthern eine krystallisierte Säure entzogen, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 96—97° schmolz. Es war die erwartete *Glutarsäure.* 0,0402 g Subst.: 6,09 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. 6,08 ccm).

Phtalsäure.

Auch hier entstand aus dem Silbersalz mit Jod nach einstündiger Einwirkung unter siedendem Benzol ohne CO_2-Entwicklung die Komplexverbindung. Nachweis wie üblich.

Digitized by Google

Während in dieser Phase der Reaktion durch Zugabe von Wasser neben *Silberjodat* (und Jodid) *Phtalsäure* erhalten wird, läßt sich aus dem nachträglich noch 3 Stunden auf 130° erhitzten Gemisch mit Aceton direkt *Phtalsäure-anhydrid* ausziehen. Bei Anwendung von 3,8 g Silbersalz wurden nur 0,042 g CO_2 gespalten, 1,22 g Phtalsäure-anhydrid (statt 1,48 g) und 0,822 g Silberjodat (statt 0,943 g) isoliert.

Terephtalsaures Silber entwickelt mit Jod auch bei 200° nur spurenweise CO_2. Außer dunklen jodhaltigen Säuren wurden bei einem Ansatz mit 0,02 Mol 2,05 g Terephtalsäure gewonnen.

Hexahydro-phtalsäure.

trans-Säure. Dargestellt aus ihrem durch katalytische Hydrierung gewonnenen Ester. Schmelzp. 213—214°. Das Silbersalz reagiert mit Jod schon bei 70—75° unter CO_2-Abspaltung. Bei 130° wurden innerhalb einer Stunde 31 Proc. CO_2 entbunden. Aus dem braunen, zähen, ungesättigten Reaktionsgemenge ließ sich außer einigen Krystallen der Ausgangssäure nichts Einheitliches gewinnen.

cis-Säure. Aus der *trans*-Verbindung nach Baeyer[1]) bereitet. Schmelzp. 191°. Das Silbersalz reagierte mit Jod erst bei 120—125°. Bei 2 stündigem Erhitzen wurden 21 Proc. CO_2 bestimmt. Als Endprodukt wurden 0,75 g reine *cis*-Säure (aus Wasser, Schmelzp. 190°) zurückgewonnen. Tetrahydro-phtalsäure, die in Wasser leichter löslich ist, als die gesättigte Säure, wurde nicht gefunden; vielleicht war der Ansatz (3,86 g Silbersalz) zu klein.

Maleinsäure.

Das Silbersalz (65,50 Proc Ag statt 65,43 Proc.) reagiert schon bei 50—55° unter Verpuffung mit Jod, überhaupt nicht bei Raumtemperatur. Ein Zwischenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. 33 g Silbersalz mit 25,4 g Jod und der sechsfachen Volummenge Quarz wurden bei 60° zur Umsetzung gebracht. Entbundenes Kohlendioxyd 2,265 g (25 Proc.). Der Rückstand gab an absolutem Äther 6,1 g organische Substanz ab, verdünnter Ammoniak entzog weiterhin 1,85 g stark verkohlte saure Bestandteile, aus denen 0,2 g *Fumarsäure* (Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen 277 bis 280°) isoliert wurden.

Aus dem Ätherextrakt sublimierten bei 110°/12 mm 1,65 g Maleinsäureanhydrid über (Nachweis wie oben); der Rückstand gab nach dem Vermischen mit P_2O_5 eine zweite Sublimation des gleichen Stoffes, die zu 2,53 g Maleinsäure hydratisiert wurde. Ebenso wie aus Silberphtalat ist also auch hier, wenigstens zum Teil, das *Anhydrid* gebildet worden, jedenfalls aus zuerst entstandener Säure, da Silberjodat nicht festgestellt wurde. Mehrere Versuche, *Acetylen-dicarbonsäure* unter den Reaktionsprodukten aufzufinden, waren erfolglos.

[1]) A. 258, 214 (1890).

Digitized by Google

Fumarsäure.

Das Silbersalz reagierte erst in siedendem Xylol suspendiert langsam mit Jod; Zwischenprodukt nicht nachweisbar. 8,25 g mit 6,5 g Jod und Quarz gemengt, verloren bei 125° 0,65 g CO_2 (26 Proc.). Es wurden 1,5 g ziemlich reine Fumarsäure (Schmelzp. 275°) mit Äther extrahiert, mit verdünntem Ammoniak 0,5 g dunkler huminartiger Substanz. Eine Prüfung auf flüchtige Stoffe, vor allem *Acetylen*, ließ aus 3,3 g (0,01 Mol) Silberfumarat über acetylengesättigter KOH 4,7 ccm eines neutralen Gases auftreten, eine Menge, die bei ihrer Geringfügigkeit zur Klärung des Reaktionsvorganges nichts beiträgt.

Zerfall von Dibenzoyl-peroxyd in Gegenwart von Jod.

4,5 g Dibenzoyl-peroxyd wurden mit 5 g Jod, beide fein zerrieben, und dem sechsfachen Volum Quarzpulver gemischt 4 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Als die Temperatur der Masse dann auf 110° erhöht wurde, trat nur noch eine schwache Verpuffung ein, das Peroxyd war also in der Hauptsache umgesetzt. Durch Extraktion mit Äther wurden 0,68 g Benzoesäure und 4,35 g neutrale Substanz gewonnen, durch Wasserdampfdestillation daraus 1,16 g Jodbenzol (Siedepunkt 188—189°) und 0,21 g Biphenyl. Im Rückstand blieben dunkle Harze.

Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. III;

von *Jakob Meisenheimer.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. September 1925.)

In Fortführung unserer früheren Versuche[1]) waren wir bestrebt, das Verfahren zur *Bestimmung geringer Mengen Benzylalkohol* neben viel Phenyl-äthyl-carbinol schärfer zu gestalten. Es ist uns gelungen, die Methode soweit zu verbessern, daß wir einen Gehalt von 5 Proc. Benzylalkohol noch mit Sicherheit

[1]) A. 442, 180 (1925).

Digitized by Google

erkennen können. Bei der Prüfung der Benzylalkohol–Phenyl-äthyl-carbinol-gemische leisteten uns refraktometrische Bestimmungen gute Dienste; besonders stellten wir auf diese Weise von neuem fest, daß durch fraktionierte Destillation eine auch nur einigermaßen vollkommene Trennung von Benzylalkohol und Phenyl-äthyl-carbinol nicht erzielt werden kann (Versuchsteil 1, 2 und 4).

Für die in der zweiten Mitteilung (S. 189) aufgestellte Behauptung, daß der aus Benzaldehyd und Äthyl-magnesiumbromid in ätherischer Lösung sich bildende Niederschlag neben Brom-magnesium-phenyläthyl-carbinolat $C_6H_5CH(C_2H_5)OMgBr$... Äther (II) auch noch das Additionsprodukt C_6H_5CHO... $BrMgC_2H_5$... Äther (I) enthalte, konnte ein neuer Beweis beigebracht werden, indem sich nachweisen ließ, daß der sorgfältig mit Äther gewaschene Niederschlag bei der Zersetzung mit Wasser beträchtliche Mengen von *Äthan* gibt (Vers. 5).

Während sowohl die Verbesserung der Analysenmethode, wie die eingehendere Untersuchung des krystallisierten Einwirkungsprodukts zwischen Benzaldehyd und Äthyl-magnesiumbromid unsere früheren Ergebnisse vollinhaltlich bestätigte, führte die Ausfüllung einer dritten noch bestehenden Lücke, nämlich die Durcharbeitung des nach Abdestillieren des Phenyl-äthyl-carbinols und des Benzylalkohols verbleibenden *höher siedenden Rückstandes* (Vers. 8) zu einem überraschenden Ergebnis, das den Vorgang der Benzylalkoholbildung in einem wesentlich veränderten Licht erscheinen läßt. Bei wiederholter fraktionierter Destillation dieses Rückstandes im Vakuum erhält man nämlich als niedrigst siedenden Anteil eine Fraktion, die leicht als *Propiophenon* erwiesen werden kann. Ein Studium der Literatur ergab, daß dieser Stoff bereits auf dem gleichen Wege, d. h. also durch Einwirkung von überschüssigem Benzaldehyd auf Äthyl-magnesium-halogenid, von J. Marshall[1]) erhalten worden ist, und daß Marshall auch das Auftreten von Benzylalkohol bei dieser Reaktion bereits beobachtet hat. Marshall erklärt das so, daß Phenyl-äthyl-carbinol und Benzaldehyd bei Gegenwart von Magnesiumverbindungen sich gegenseitig zu Propiophenon und Benzylalkohol oxydieren und reduzieren,

[1]) Soc. **105**, 527 (1914); **107**, 509 (1915).

Digitized by Google

wobei als Zwischenprodukt $C_6H_5C(OMgBr)(OCH_2C_6H_5)C_2H_5$ (III) angenommen wird. Die Versuchsergebnisse lassen keinen Zweifel, daß die Auffassung Marshalls im großen und ganzen richtig ist; nur möchten wir glauben, daß als erstes Zwischenprodukt die Verbindung $C_6H_5CH^*(C_2H_5)OMgBr \ldots OCHC_6H_5$ (IV) entsteht, in der dann das angekreuzte Wasserstoffatom in irgend einer Weise, vielleicht unter Bildung der von Marshall angenommenen Verbindung (III) verschoben wird (vgl. unten). Die Möglichkeit eines derartigen Reaktionsverlaufes war auch früher schon von uns in Betracht gezogen worden; allein Versuche (vgl. Vers. 28 der II. Mitteilung), durch Kochen von Brom-magnesium-phenyl-äthyl-carbinolat mit Benzaldehyd in Benzollösung Benzylalkohol zu erzeugen, waren damals negativ ausgefallen; wir haben nunmehr den Versuch wiederholt und sehr beträchtliche Mengen von Benzylalkohol sowohl wie von Propiophenon gefunden (Vers. 7). Unsere früheren Ergebnisse sind mit der Unvollkommenheit der damals angewandten Methoden zu erklären.

Die Tatsache, daß ein Überschuß von Benzaldehyd die Benzylalkoholbildung so sehr begünstigt, hatten wir früher damit erklärt, daß diese hauptsächlich auf ein Anlagerungsprodukt von Äthyl-magnesium-halogenid mit 2 Molekülen Benzaldehyd zurückzuführen sei:

$$\begin{matrix} C_2H_5— \\ Br— \end{matrix} Mg \begin{matrix} \cdots OCHC_6H_5 \\ \cdots OCHC_6H_5 \end{matrix} \quad (V).$$

Mit der Feststellung, daß der Benzaldehydüberschuß in ganz anderer Weise zur Wirkung kommt, hat jene Annahme ihre Hauptstütze verloren und wird von uns nicht aufrecht erhalten. Der Einfluß des Lösungsmittels (benzolische Lösungen liefern mehr Benzylalkohol als ätherische) dürfte vielleicht einfach so zu verstehen sein, daß die Bildung der (in Benzol unlöslichen) Organo-Magnesium-Verbindung in benzolischer Lösung nicht so vollständig verläuft wie in ätherischer, und daß daher der Benzaldehydüberschuß im ersteren Falle stets größer ist.

Der Gesamtverlauf der Einwirkung von Alkyl-magnesium-halogenid auf Benzalaldehyd ist nunmehr vollkommen klar zu übersehen; er ist, kurz zusammengefaßt, folgender: In ätherischer Lösung entsteht zunächst das Additionsprodukt I $C_6H_5CHO \ldots MgBrC_2H_5 \ldots$ Äther, das sich sehr rasch in II, $C_6H_5CH(OMgBr)C_2H_5 \ldots$ Äther, umzulagern beginnt. Die nach kurzer Zeit auftretende krystallinische Fällung besteht aus einem Gemisch von viel II und wenig I. Höchstens in sehr geringem Betrage, vielleicht auch gar nicht, erleidet I eine

Digitized by Google

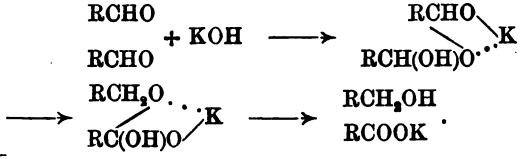
Veränderung in VI, $C_6H_5CH_2OMgBr \ldots$ Äther $+ C_2H_4$; ein erneuter Versuch, Äthylen in Form von seinem Dibromid nachzuweisen, ist wiederum ergebnislos verlaufen (Vers. 6). In anderen Fällen, z. B. beim Isobutyl-magnesium-bromid dagegen spielt zweifellos die Reaktion VI eine wichtige Rolle; die anfängliche Benzylalkoholbildung ist zum größten Teil auf ihre Rechnung zu setzen. Die Hauptquelle des Benzylalkohols ist im Falle der Verwendung von Äthyl-magnesium-halogenid eine sekundäre Reaktion zwischen Phenyl-äthyl-carbinol und Benzaldehyd:

$$C_6H_5CH(C_2H_5)OMgBr \ldots OCHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COC_2H_5 \ldots BrMgOCH_2C_6H_5.$$

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die so häufig beobachtete Reduktionswirkung Grignardscher Lösungen in zahlreichen Fällen auf ähnliche Vorgänge zurückzuführen ist.

Vor kurzem haben H. Meerwein und R. Schmidt[1]) mitgeteilt, daß auch die Halogen-magnesium-*äthylate*, wie die Phenyl-äthyl-carbinolate Aldehyde zu reduzieren vermögen. Nach Obigem ergibt sich für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen einem Aldehyd RCHO und einem Brom-magnesium-alkoholat R_1CH_2OMgBr das allgemeine Schema:

das ohne weiteres auch auf die analoge Wirkungsart der Aluminium- und Kaliumalkoholate übertragen werden kann. Die Anwendung auf die Cannizzarosche Reaktion führt zu folgenden Formeln:



[1]) A. **444**, 221 (1925). Es wird dort (S. 228) angegeben, daß die Reduktionen nur in der Siedehitze vor sich gehen, während in unserem Falle die Reaktion in der Kälte ebensogut, nur natürlich langsamer, verläuft.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1. *Refraktometrische Untersuchungen und fraktionierte Destillation künstlicher Gemische von Benzylalkohol und Phenyl-äthyl-carbinol.*

Das für diese Versuche benötigte Carbinol gewannen wir aus 42 g Magnesiumspänen (1,75 Mol), 163,5 g Äthylbromid (1,5 Mol) in $1^1/_2$ Liter absolutem Äther und 106 g über die Bisulfitverbindung gereinigtem, frisch destilliertem Benzaldehyd (1 Mol), der mit 125 ccm absolutem Äther verdünnt unter Eiskühlung tropfenweise im Verlauf von etwa 1 Stunde eingetragen wurde; nach 16 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Benzaldehyd war nicht mehr vorhanden. Ausbeute 131,6 g. Siedep.$_{10}$ 96—97° (96 Proc. d. Th.); Rückstand 0,5—1 g. Zur Prüfung auf Benzylalkohol wurde der zuerst übergegangene und gesondert aufgefangene Teil (16,5 g) nochmals fraktioniert und die ersten 2,5 g Destillat untersucht; Benzylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Hauptmenge (115,1 g) zeigte bei nochmaliger Zerlegung in 3 Fraktionen (9,2 g Vorlauf und 19,3 g Nachlauf) in allen den gleichen Brechungsexponenten und auch denselben wie zuvor ($n_\alpha^{20} = 1{,}51691$), mußte also als völlig reine Substanz angesehen werden. Dementsprechend war auch darin mit der recht empfindlichen Dinitro-phenyl-hydrazinprobe Propiophenon nicht nachzuweisen.[1]) Zum Vergleich aus Phenyl-magnesium-bromid und Propionaldehyd gewonnene Präparate erwiesen sich als weniger rein; die verschiedenen Fraktionen zeigten große Schwankungen in den Werten der Brechungsexponenten (1,51393—1,51975), die auf einen Gehalt an Diphenyl und Phenylpropylen zurückzuführen sein dürften.

Wir überzeugten uns, daß beim Mischen des Carbinols mit Benzylalkohol vom Brechungsindex $n_\alpha^{20} = 1{,}53599$ der Gehalt an letzterem aus der Differenz der abgelesenen Winkel, die insgesamt 220′, für 1 Proc. demnach 2,2′ beträgt, mit einer Genauigkeit von 1 Proc. ermittelt werden kann. Auf diesem Wege fanden wir, daß bei Verwendung von 20 g eines 5 Proc. Benzylalkohol enthaltenden Gemisches bei fraktionierter Vakuumdestillation mit dem ersten Drittel nur etwa die Hälfte, mit der Hälfte rund $^3/_4$ des vorhandenen Benzylalkohols übergingen, ohne daß die Siedetemperatur deutlich merkbar von der des reinen Carbinols abwich; auch die zuletzt übergehenden Anteile enthielten stets noch geringe Mengen Benzylalkohol (bis zu 3 Proc.). Ein hoch angesetztes Destillationsrohr bot keinerlei Vorteile, die Anreicherung des Benzylalkohols in den ersten Anteilen bis zur nach der alten Veresterungsmethode sicher nachweisbaren Grenze war in einem so benzylalkoholarmen Gemisch durch zweimalige Destillation nicht erreichbar, jedenfalls nicht, ohne daß man zu lästig großen Materialmengen überging. Daß die Aufspaltung auch sehr viel benzylalkoholreicherer Mi-

[1]) Mit einem anderen ebenfalls genau nach obiger Vorschrift dargestellten Präparat, das allerdings erst nach monatelangem Stehen geprüft wurde, fiel indessen diese Probe schwach positiv aus.

Digitized by Google

schungen durch fraktionierte Destillation äußerst unvollkommen ist, ließ sich mit dem Refraktometer ebenfalls leicht zeigen; dagegen kommt die refraktometrische Methode zur Analyse unserer Reaktionsprodukte selbst nicht in Betracht, weil in diesen stets noch mit andersartigen Beimischungen (Phenylpropylen, Propiophenon) gerechnet werden muß.

2. *Die Leichtigkeit der Bildung der p-Nitrobenzoesäure-ester* haben wir erneut sorgfältig untersucht. *Benzylalkohol* (2 g) wird durch 2 stündiges Schmelzen mit 2 Mol p-Nitrobenzoylchlorid (6,9 g) auf dem Wasserbade zu über 95 Proc. verestert, daneben entsteht *Benzylchlorid*. Bei Verdünnung mit 12 ccm absolutem Äther sind erst nach 24 stündigem Kochen über 90 Proc., bei 36 ccm nach 7 Tagen 85 Proc. verestert. *Phenyl-äthyl-carbinol* ergibt beim Verschmelzen unter gleichen Bedingungen wie oben 25—35 Proc. Ester, der Rest ist in 1-Phenyl-1-chlor-propan verwandelt, auf Zusatz von 12 ccm Äther nach 24 Stunden nur knapp 20 Proc., bei 36 ccm Äther binnen 7 Tagen nicht einmal 10 Proc. Ester. Verwendet man als Lösungsmittel Äther, der 1 Proc. Chlorwasserstoff gelöst enthält, so wird beim Benzylalkohol die Esterbildung nur wenig, beim Phenyl-äthyl-carbinol deutlich stärker zugunsten der Chloridbildung zurückgedrängt.

Der Schmelzpunkt des p-Nitrobenzoesäure-benzylesters (85°) wird durch Beimischung von 10 Proc. Phenyl-äthyl-carbinol-ester auf 79—82°, der des Carbinol-esters (59—60°) durch einen Gehalt von 10 Proc. Benzylester nur auf 57—60° gedrückt; Gemische mit 20 Proc. Benzylester schmelzen bei 57—65°. Die Schmelzpunktsanalyse der Gemische versprach demnach nur sehr unzuverlässige Resultate.

Aus alledem ergibt sich folgende *Methode zur quantitativen Bestimmung des Benzylalkohols*: 2 g des nach einmaliger Destillation unter vermindertem Druck erhaltenen Reaktionsgemisches werden mit 6,9 g p-Nitrobenzoylchlorid in 15 ccm absolutem Äther, in dem 1 Proc. Chlorwasserstoff gelöst ist, 16 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade gekocht. Beim Herauswaschen der entstandenen p-Nitrobenzoesäure und des Säurechlorids mit Sodalösung läßt man zunächst 2—3 mal die Sodalösung schon nach kurzem Durchschütteln ab, weil sonst aus dem Natriumsalz der Säure und unverändertem Chlorid das bei der Aufarbeitung sehr lästige, in Äther schwer lösliche *Anhydrid*[1]) entsteht.

Nach dieser Methode lieferten uns künstlich bereitete Gemische folgende Vergleichswerte: Bei Gegenwart von 10 Proc. Benzylalkohol wurden 0,18 und 0,2 g, bei 15 Proc. 0,37 g und bei 20 Proc. 0,64 und 0,63 g Benzylester

---

[1]) Dieses bildet, aus Chloroform krystallisiert, schwach gelbe, filzige Nadeln vom Schmelzp. 188—189°;

$C_{14}H_8O_7N_2$ (316,1) Ber. N 8,86 Gef. N 9,01.

Digitized by Google

in fast reinem Zustande isoliert, das sind etwa 40, über 50 und fast 70 Proc. d. Th.

Dagegen gelang es uns auf diesem Wege nicht, 5 Proc. Benzylalkohol im Gemisch nachzuweisen; wir haben daher, um diese dennoch feststellen zu können, zu 1,8 g des Destillats 0,2 g Benzylalkohol hinzugesetzt und aus der dann gefundenen Benzylestermenge auf den ursprünglich vorhandenen Gehalt geschlossen. Wie aus den angeführten Kontrollversuchen ersichtlich, kann bei dieser Bestimmung auf eine Genauigkeit von einigen Prozenten mit Sicherheit gerechnet werden.

3. *Zur quantitativen Bestimmung des Propiophenons* leistete uns das in Alkohol äußert schwer lösliche *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* vortreffliche Dienste. 0,35 g Keton wurden zu einer heißen Lösung von 0,6 g Dinitro-phenylhydrazin in 10—15 ccm Alkohol und 1 ccm konz. Salzsäure gegeben. Ausbeute: 0,8 g (100 Proc. d. Th.). Glänzende rote Blättchen aus Benzol vom Schmelzp. 190—191°.

0,1186 g Subst.: 19,2 ccm trockn. N (20°, 728 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_4$ (314,1) Ber. N 17,84 Gef. N 18,07.

4. *Die Nachprüfung der früheren Resultate mit der vervollkommneten Benzylalkohol-Bestimmungsmethode* verlief durchaus im erwarteten Sinne.

Bei einigen genau nach der in der zweiten Mitteilung beschriebenen Anordnung neu durchgeführten Versuchen wurden gefunden: In ätherischer Lösung bei sofortiger Aufarbeitung 2—3 Proc., nach 3 stündigem Stehen 5—6 Proc., nach 24 Stunden 12 Proc. und nach Abdestillieren des Äthers und 3 stündigem Kochen in Benzol 17—20 Proc. Benzylalkohol. Verwendung von Bromid oder Jodid ergab *keine* Unterschiede. Erneute Prüfung einer Reihe noch vorhandener alter Präparate (Versuche 7a, 8b, 10b, 11a, 12a, 13b der zweiten Mitteilung) führte zum gleichen Ergebnis.

5. Der in ätherischer Lösung *aus Benzaldehyd und Äthylmagnesium-bromid entstehende krystallinische Niederschlag*[1]) bedurfte noch einer genaueren Untersuchung.

Zu diesem Zweck wurde er in üblicher Weise und Menge (0,2 Mol) dargestellt, rasch abgesaugt, sorgfältig mit absolutem Äther ausgewaschen

---

[1]) Bei dem in entsprechender Weise aus *Zimtaldehyd* erhältlichen krystallisierten Reaktionsprodukt hatten wir früher (a. a. O. S. 207) eine überraschend große Zersetzlichkeit beim Lagern unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit festgestellt. Wir haben diese Versuche noch einige Male mit reineren, von dem gelbgrünen Syrup sorgfältig befreiten Präparaten wiederholt und nunmehr einen Verlust an ionisierbarem Brom nicht mehr feststellen können.

Digitized by Google

und sofort zerlegt. Erhalten: 2,1 g Benzaldehyd (10 Proc.) [1]), 21 g Destillat Siedep.$_{12}$ 95—99°, 0,5 g Rückstand. Benzylalkohol war nicht nachweisbar. Die vom Niederschlag abgesaugte ätherische Mutterlauge enthielt 0,3 g Benzaldehyd und etwas Benzylalkohol. — In einem zweiten Versuch wurde der abgesaugte Niederschlag 3 Stunden mit Benzol gekocht; es fand sich nun kein Benzaldehyd mehr, 19,2 g Destillat, 1,2 g Rückstand. 16 Proc. des angewandten Benzaldehyds waren zu Benzylalkohol reduziert. Die eingedampfte ätherische Mutterlauge wurde auch 3 Stunden mit Benzol gekocht und enthielt dann 0,7 g (3 Proc.) Benzaldehyd und 0,6 g (3 Proc.) Benzylalkohol.

Nachweis der Bildung von Äthan bei der Zerlegung des krystallisierten Niederschlages: Der aus 1,2 g Magnesiumspänen, 4,4 g Äthylbromid in 30 ccm absolutem Äther und 4,2 g Benzaldehyd (0,04 Mol) in 5 ccm absolutem Äther erhaltene Niederschlag wurde nach $^1/_2$stündigem Stehen schnell abgesaugt, dreimal mit absolutem Äther gewaschen, zwischen Filtrierpapier *kurz* abgepreßt, in ein Präparatengläschen von etwa 20 ccm Inhalt, das von der abgepreßten Masse nahezu ausgefüllt wurde, eingefüllt und mit Ammoniumchloridlösung zerlegt. Das in einer angeschlossenen Gasbürette gesammelte Gasgemisch wurde zur Entfernung mitgerissenen Ätherdampfes wiederholt in einer Absorptionspipette einige Minuten mit reiner konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, bis das Volumen konstant blieb. Das nicht absorbierte Gas wurde durch Brennbarkeit und Rußbildung als Äthan gekennzeichnet. Es ergaben sich in einem Falle (nach Abzug einiger Kubikzentimeter beigemischter Luft) über 50, in einem zweiten Versuch rund 25 ccm Äthan. Wenn das Abpressen vor dem Zersetzen zu lange Zeit (etwa 10 Minuten) dauerte, so wurde kein Äthan mehr gefunden (vgl. Anmerkung unten). Wurde der Niederschlag erst nach 3 Stunden abgesaugt, so war die Äthanmenge wesentlich geringer, aber noch deutlich nachweisbar, nach 24 Stunden fand sich kein Äthan mehr.

Benzaldehyd war stets in größerer Menge in dem Niederschlag vorhanden, als sich aus der gefundenen Äthanmenge allein berechnet. Der Benzylalkoholgehalt wuchs an; er betrug nach 3 Stunden 5 Proc., nach 24 Stunden 10 Proc.; Propiophenon war nach 3 Stunden eben nachweisbar und erreichte nach 24 Stunden 2 Proc. d. Th. Etwas beträchtlicher war die Menge des Propiophenons in der ätherischen Mutterlauge (3 Proc. nach 24 Stunden).

6. *Über die Bildung von Olefinen.* Nachdem früher nachgewiesen war, daß beim Kochen in Benzollösung kein *Äthylen* entsteht, wurde nun ein Versuch mit Äther *in der Kälte* durch-

[1]) Das Absaugen usw. des Niederschlages dauerte in diesem Falle ziemlich lange; es scheint, daß durch das dabei nicht zu vermeidende Hinzutreten von Luftfeuchtigkeit die Umschiebung des primären Anlagerungsproduktes I zum Brom-magnesium-carbinolat II beschleunigt wird und daß damit der vergleichsweise rasche Verbrauch des Benzaldehyds zu erklären ist. Vergl. H. Schmalfuß und M. Wetzel, J. pr. **109**, 158 (1925).

Digitized by Google

geführt, weil hier die Gefahr einer nachträglichen Weiterveränderung des Olefins geringer schien. Es wurde in üblicher Weise und Menge gearbeitet, nur wurde vor Zugabe des Benzaldehyds zu der ätherischen Äthyl-magnesium-bromid-Lösung eine Volhardsche Vorlage mit Brom in Chloroform luftdicht angeschlossen. Nach 24 Stunden wurde zum Überjagen etwa in Äther gelösten Äthylens ein großer Teil des Äthers in die Bromlösung hinüberdestilliert. Es wurde *kein Äthylenbromid* erhalten, obwohl 10 Proc. des Benzaldehyds zu Benzylalkohol reduziert waren.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit *Isobutyl-magnesium-bromid* angesetzt. Als in diesem Falle nach Zugabe des Benzaldehyds der Äther sogleich in die Brom-chloroform-Vorlage überdestilliert wurde, entstanden 5,2 g *Isobutylen-dibromid* vom Siedep. 145 bis 155°, das sind etwa 12 Proc. d. Th. Der nach Abtreiben des Äthers verbleibende Rückstand wurde unter Ansetzen einer neuen Vorlage 3 Stunden mit Benzol gekocht. Jetzt entwich *kein Isobutylen* mehr. Insgesamt waren schließlich etwa 25 Proc. des Benzaldehyds in Benzylalkohol umgewandelt. Es ergibt sich, daß auch bei der Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid nur die anfängliche Benzylalkoholbildung von einer Olefinabspaltung begleitet ist, später entsteht der Benzylalkohol nur noch oder jedenfalls fast nur noch durch die Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und Carbinol.

7. *Einwirkung von Benzaldehyd auf Brom-magnesium-phenyläthyl-carbinolat.* Aus 13,6 g (0,1 Mol) Phenyläthylcarbinol durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge Äthyl-magnesiumbromid in Äther frisch bereitetes Brom-magnesium-phenyläthylcarbinolat wurde nach Abdestillieren des Äthers in 100 ccm Benzol aufgenommen und unter Zugabe von 5,3 g Benzaldehyd (0,05 Mol) 3 Stunden gekocht. Nach der Zerlegung war kein Benzaldehyd mehr vorhanden; 13,5 g Destillat, Siedep.$_{14}$ 96 bis 103°, 3,9 g gelbgrüner Rückstand. Das Destillat enthielt 3,14 g Propiophenon (47 Proc. d. Th.) und über 3,5 g Benzylalkohol (65 Proc. d. Th.). Ein erheblicher Teil des entstandenen Propiophenons und des verschwundenen Benzaldehyds steckt in dem hoch siedenden Rückstand (vgl. unten).

8. Zur *Untersuchung des hochsiedenden Rückstandes* wurde eine größere Menge davon auf folgende Weise dargestellt:

Digitized by Google

Es reagierten 18 g Magnesiumspäne (0,75 Mol) und 65,4 g Äthylbromid (0,6 Mol) in 300 ccm Äther mit 95,4 g Benzaldehyd (0,9 Mol) in 100 ccm Äther. Das nach Abdestillieren des Äthers bereits gelbgrüne Reaktionsprodukt wurde in 600 ccm Benzol gelöst, noch 150 ccm Lösungsmittel abdestilliert, und dann 3 Stunden gekocht: Kein Benzaldehyd, 65,4 g Destillat Siedep.$_{14}$ 95—112°, 37,5 g gelber Rückstand. Im Destillat waren 15,6 g Propiophenon, das sind etwa 40 Proc. und mindestens 22,5 g Benzylalkohol, das sind 70 Proc. des überschüssigen Aldehyds.

Der Destillationsrückstand lieferte bei weiterer Destillation unter 1 mm Druck: 1. 5,5 g: 60—174°, 2. 10,5 g: 175—180°, 3. 8,3 g: 180—210°, 4. 4,1 g bis etwa 250° und 5. 6,5 g Rückstand. Die Destillation verlief unter heftigem Schäumen. Die dickölligen gelben Destillate konnten nicht scharf voneinander getrennt werden, da sie sich beim Abkühlen in zähe Sirupe verwandelten, die auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigten. Aus den alkoholischen Lösungen der Fraktionen 3 und 4 wurden in geringer Menge (0,5 g) weiße Krystalle erhalten, die nach Umlösen aus absolutem Alkohol konstant bei 177° schmolzen; die Werte der Elementaranalyse (82,41 Proc. C, 6,93 Proc. H) entsprechen der Bruttoformel $C_{10}H_{10}O$ (82,14 Proc. C, 6,89 Proc. H), doch reichte die Substanzmenge zur weiteren Identifizierung nicht aus.

Aus den Fraktionen 2 und 3 erhielten wir mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung, Umlösen der erhaltenen Krystalle aus Eisessig oder Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol das bei 173—174° schmelzende *Di-p-nitrobenzoylderivat des 1,3-Diphenyl-1,3-dioxy-2-methyl-propans* in schwach gelbgefärbten kleinen Nadeln; aus 5 g der zweiten Fraktion 3,6 g Rohprodukt.

0,1211 g Subst.: 0,2947 g CO_2 und 0,0492 g H_2O. — 0,1563 g Subst.: 7,6 ccm trockn. N (24,5°, 735 mm).

$C_{30}H_{24}O_6N_2$ (540,2)	Ber. C 66,64	H 4,47	N 5,19
	Gef. „ 66,37	„ 4,55	„ 5,40.

Durch Verseifung mit methylalkoholischem Kali entstand daraus eine bei 53—60° unscharf schmelzende Substanz, die sich in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, spielend löste, aber nicht krystallisiert wieder abgeschieden werden konnte. Vermutlich lag hier ein Isomeres des von R. Abell[1]) bei der Kondensation von Propiophenon mit Benzaldehyd erhaltenen, bei 98—99° schmelzenden *1,3-Diphenyl-1,3-dioxy-2-methyl-propans* vor. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Feststellung, daß die ursprünglichen Fraktionen durch Oxy-

[1]) Soc. 79, 930 (1901).

Digitized by Google

dation mit Chromsäure in Eisessig *1,1-Dibenzoyl-äthan* lieferten. Gelegentlich gelang es auch, letzteres Keton direkt, ohne vorhergehende Oxydation aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren[1]); es wurde durch Schmelzpunkt, Analyse und Überführung in das 3,5-Diphenyl-4-methyl-pyrazol identifiziert.

In dem Vorlauf konnten Benzaldehyd und Propiophenon nachgewiesen werden; letzteres wurde auch durch Umwandlung in das bekannte Semicarbazon vom Schmelzp. 173—175° sicher gestellt.[2]) Beide sind, wie wir uns wiederholt überzeugen konnten, auf Zersetzung während der Destillation zurückzuführen.

Der Destillationsrückstand 5 erstarrt im Exsiccator, konnte aber nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden, desgleichen nicht nach Behandeln mit p-Nitrobenzoylchlorid, mit dem er wohl reagierte, aber unter Bildung höchst unerfreulicher Produkte. Auf eine eingehende Durcharbeitung haben wir verzichtet, weil nach allem nichts anderes vorliegen konnte als ein Gemenge der von Abell beschriebenen Kondensationsprodukte von Propiophenon mit Benzaldehyd.

Herrn Dr. H. Holsten bin ich für seine ausgezeichnete Unterstützung zu Dank verpflichtet.

---

[1]) Vgl. J. Marshall, Soc. 107, 518 (1915).
[2]) H. Stobbe u. K. Niedenzu, A. 321, 103 (1902).

Digitized by Google

Eine Umlagerungsreaktion des Catechins;

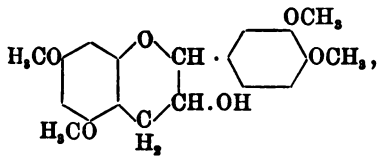
von *Karl Freudenberg*, *Gino Carrara* und *Ernst Cohn*.

(21. Mitteilung
über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.[1])

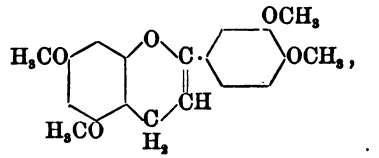
[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 9. Oktober 1925.)

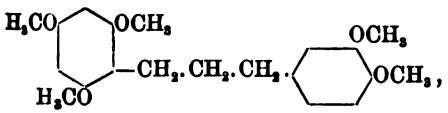
Die Aufklärung der Konstitution des Catechins, über die in der letzten Mitteilung berichtet wurde, ist erschwert worden durch eine Umlagerung, die das Tetramethyl-catechin (Formel I, H und OH in *trans*-Stellung) bei der Wasserabspaltung erleidet.[2]) Während diese Reaktion beim Tetramethyl-epicatechin (I, *cis*-Stellung) normal verläuft und zum Flaven II führt, wird aus dem genannten Derivat des Catechins ein dem Flaven II isomeres Tetramethyl-anhydro-catechin erhalten.[3]) Der Unterschied gibt sich darin zu erkennen, daß die beiden diastereomeren Methyläther I sowie das Flaven II bei der reduktiven Aufspaltung und nachherigen Methylierung das α,γ-Diphenylpropanderivat III liefern, während das Tetramethyl-anhydro-catechin bei der gleichen Behandlung ein isomeres Produkt ergibt.[3]) Diesem konnte die Formel IV oder V zukommen. Zur Ent-



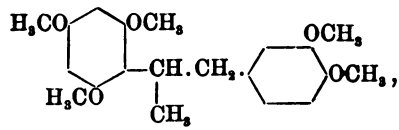
I



II



III

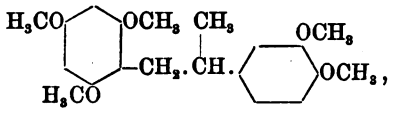


IV

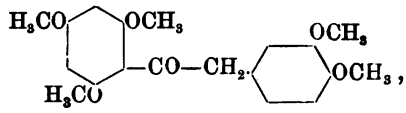
[1]) 20. Mitteilung: A. 444, 135 (1925). Die Reaktionsfolge VI→VII→IV hat Herr Dr. Cohn, alles übrige Herr Dr. Carrara ausgeführt. Herrn Dr. M. Harder sagen wir für seine wertvolle Hilfe besten Dank.

[2]) A. 437, 274 (1924). [3]) A. 442, 309 (1925).

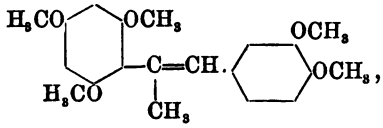
Digitized by Google



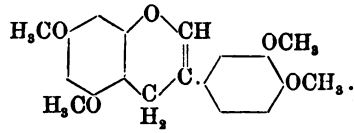
V



VI

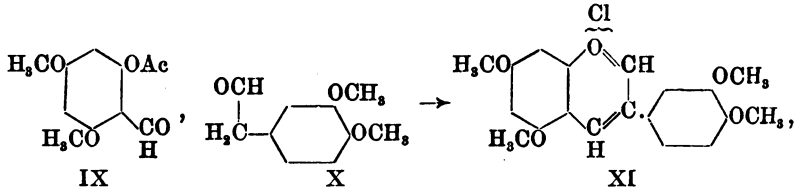


VII

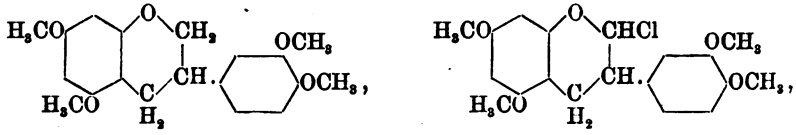


VIII

scheidung der Frage wurde die Verbindung IV synthetisch bereitet: aus Phloroglucin-trimethyläther und dem Nitril der Homoveratrumsäure wird das Keton VI, daraus durch Methylmagnesiumjodid über das Propylenderivat VII die Verbindung IV gewonnen. Sie ist verschieden von dem methylierten Reduktionsprodukte aus Tetramethyl-anhydro-catechin. Für dieses war somit die Struktur VIII wahrscheinlich geworden, denn aus einer solchen Substanz sollte das Umwandlungsprodukt V entstehen. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen. Acetyl-phloroglucinaldehyd-dimethyläther IX und Homoveratrumaldehyd X liefern mit ätherischem Chlorwasserstoff das Oxoniumsalz XI, dessen Hydrierung zum Chroman XII führt. Dieses



IX X XI



XII XIII

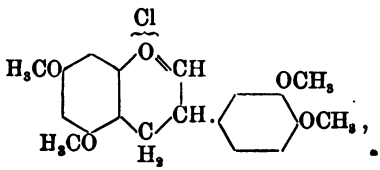
ist identisch mit dem Tetramethyl-desoxy-catechin, das bereits früher durch Hydrierung des Tetramethyl-anhydro-catechins bereitet war[1]), für das somit die Formel VIII erwiesen ist.

Die Verbindung VIII entsteht aus dem Tetramethyl-catechin

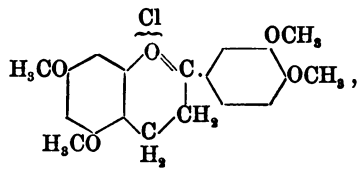
[1]) Proc. Irish Acad. **36**, Sect. B, 41 (1923), 149 (1924).

Digitized by Google

(I, *trans*-) über den Toluolsulfoester durch Chinolin oder besser nach einem vorher von J. Drumm, M. Mac Mahon und H. Ryan mitgeteilten Verfahren.[1]) Die britischen Autoren ersetzen das Hydroxyl im Tetramethyl-catechin mittels Phosphorpentachlorids durch Chlor; dabei entsteht durch Umlagerung ein farbloses Chlorid XIII, das mit Pyridin Chlorwasserstoff abspaltet und die Anhydroverbindung VIII liefert. Dieses Produkt bildet in Äther mit Chlorwasserstoff ein rotes Oxoniumsalz, das sich leicht zum Chroman XII hydrieren läßt. Die einfachste Formulierung für dieses Salz ist XIV; es ist isomer mit dem ungefärbten Chlorid XIII und von diesem durch Ionisierung des Chlors abgeleitet. An der Formulierung XIV befremdet der Reichtum des Heterozyklus an Wasserstoff; um die Salznatur und die Farbe der Verbindung zu erklären, muß man annehmen, daß hier, wie in anderen Fällen, die Methoxyle die Basizität der Oxoniumbase verstärken. In dem früher[2]) aus dem Flaven II



XIV



XV

bereiteten, übrigens beständigeren Salz XV läßt sich ein ununterbrochener Rhythmus der Konjugationen erkennen und zur Erklärung der Salzbildung heranziehen; an dem Salz XIV ließe sich etwas ähnliches nur in gezwungener Weise konstruieren, wenn man den Veratrylrest chinolartig schreibt. Die Frage, ob hier das Veratryl für das Zustandekommen der Salzbildung nötig ist, läßt sich experimentell prüfen.

In dem Chlorid XIII muß die Phenylgruppe bereits gewandert sein, denn es vertauscht in kaltem Methyl- und Äthylalkohol sein Chlor gegen Methoxyl und Äthoxyl, und diese Äther sind von dem Methyl- und Äthyläther des Tetramethylcatechins verschieden. Die Entstehung des Chlorids XIII aus Tetramethylcatechin I gehört zu den Pinakolinumlagerungen

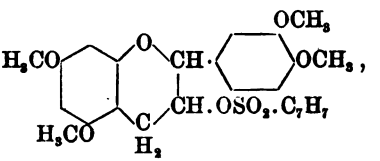
[1]) Proc. Irish Acad. **36**, Sect. B, 41 (1923), 149 (1924).
[2]) A. **442**, 309 (1925).

Digitized by Google

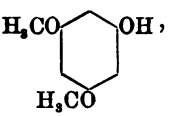
und läßt sich der Umwandlung von Hydrobenzoin in Diphenylacetaldehyd an die Seite stellen. Daß die vom Chlorid XIII abgeleiteten Äther optisch aktiv sind, verleiht der Erscheinung ein erhöhtes Interesse für die Theorie der Umlagerungserscheinungen und wird unter diesem Gesichtspunkt in einer gesonderten Untersuchung behandelt werden. Einstweilen sei nur bemerkt, daß sich die Umlagerung als ein kontinuierlicher, innerhalb der Sphäre des Moleküls verlaufender Prozeß zu erkennen gibt.

Eine andere merkwürdige Umwandlung des Tetramethylcatechins (I, *trans*-) wurde früher beschrieben[1]): der Toluolsulfoester XVI setzt sich mit Hydrazin um in Phloroglucindimethyläther XVII und 3-(3′,4′-Dimethoxy)-pyrazolin XVIII. Diese Reaktion kann mit der oben geschilderten Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes nichts gemein haben; als Zwischenprodukt ist ein noch unbekanntes Tetramethyl-anhydro-catechin XIX anzunehmen, das als ein Kondensationsprodukt von Dimethoxy-zimtaldehyd mit Phloroglucin-dimethyläther aufzufassen ist und aminolytisch in diesen Äther und das genannte Pyrazolin zerfällt, das auch aus dem Dimethoxy-zimtaldehyd mit Hydrazin unmittelbar zu gewinnen ist.[2])

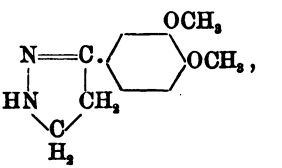
Wir erwähnen schließlich, daß aus Phloroacetophenondimethyläther und Veratrylbromid der Äther XX und das Cumaranol XXI erhalten wurden.



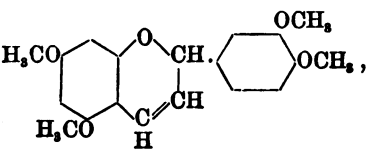
XVI



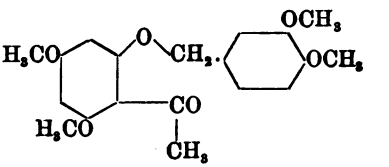
XVII



XVIII



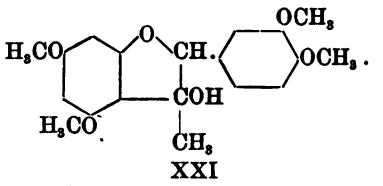
XIX



XX

[1]) A. **436**, 286 (1924); **440**, 36 (1924).
[2]) A. **436**, 296 (1924); **440**, 36 (1924).

Digitized by Google



XXI

Oxim des Homoveratrum-aldehyds.[1])

60 g Eugenol werden mit 300 ccm Methylalkohol verdünnt, angewärmt und unter Turbinieren in dünnen Strahlen gleichzeitig mit je 150 ccm Dimethylsulfat und 50-proc. Kalilauge so versetzt, daß die Reaktion im Gange bleibt. Das ausgeätherte, mit Natriumsulfat getrocknete Methyleugenol wird destilliert. Siedep.$_{12\,mm}$ = 125—127°. Ausbeute über 60 g.

Aus 20 g Methyleugenol werden etwa 20 g der abgepreßten Bisulfitverbindung des Homoveratrum-aldehyds erhalten. Das Oxim wird aus wenig Benzol, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 8 g.

[2,4,6-Trimethoxy-phenyl]-[3',4'-dimethoxy-benzyl]-keton (VI).

Das Oxim wird in das Nitril der Homoveratrumsäure verwandelt.[2]) 1.8 g Nitril und 1,7 g Phlorglucin-trimethyläther werden in 15 ccm Äther gelöst und mit 1 g Chlorzink versetzt. Damit dieses nicht unter dem Kondensationsprodukt festbackt und dadurch unwirksam wird, bedeckt man den Boden des Kolbens mit einer Schicht Quecksilber. Wird jetzt Chlorwasserstoff eingeleitet, so fällt ein dunkelrotes Öl aus, dessen Abscheidung nach $1^1/_2$ Stunden beendet ist. Die Flüssigkeit bleibt über Nacht stehen und wird mit Wasser bis zur Auflösung des Öles versetzt. Die abgetrennte wäßrige Schicht wird mit Ammoniak neutralisiert, 15 Minuten auf dem Dampfbad und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die helle, krümelige Masse abfiltriert, mit Wasser gewaschen, aus Eisessig, dann aus Amylalkohol und für die Analyse noch aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g; weiße Täfelchen, Schmelzp. 110°.

0,2144 g Subst.: 0,5169 g CO_2, 0,1263 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_6$ (346,3)	Ber. C 65,87	H 6,40
	Gef. „ 65,77	„ 6,59.

[1]) C. Mannich u. W. Jacobsohn, B. 43, 196 (1910).
[2]) A. Kaufmann u. H. Müller, B. 51, 127 (1918).

Digitized by Google

α-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-β-[2',4',6'-trimethoxy-phenyl]-α-propylen (VII).

Zur Lösung von 0,2 g Magnesium in 1,3 g Jodmethyl und 5 ccm Äther wird die Lösung von 0,8 g Keton in 6 ccm Benzol unter Schütteln gegeben. Sofort fällt ein weißer, breiartiger Niederschlag. Die Mischung wird langsam bei 0° mit 20 ccm 2 n-Schwefelsäure versetzt; nach Zusatz von etwas schwefliger Säure werden die Schichten getrennt; die wäßrige wird noch zweimal ausgeäthert, die Äther–Benzollösung mit Sodalösung geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand krystallisiert teilweise beim Anreiben mit Amylalkohol. Die Krystalle bestehen zur Hauptsache aus dem Ausgangsmaterial, zum geringen Teile aus einer von 77—82° schmelzenden Substanz. Die Mutterlauge hinterläßt ein Öl, das aus mehreren Aufbereitungen gesammelt und unter 1 mm Druck aus einem Bade von 200—230° destilliert wird. Aus Amyl- oder Methylalkohol scheiden sich schöne Blättchen ab. Schmelzpunkt 87,5—88,5°. Ausbeute beim einzelnen Versuch 0,1 g.

4,078 mg Subst.: 10,427 mg CO_2, 2,655 mg H_2O.

$C_{20}H_{24}O_5$ (344,3)	Ber. C 69,74	H 7,03
	Gef. „ 69,75	„ 7,28.

α-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-β-]2',4',6'-trimethoxy-phenyl]-propan (IV).

0,5 g Propylen (VII) werden in 30 ccm Eisessig mit 0,1 g Platin hydriert. Nach Aufnahme von 42 ccm bleibt die Reaktion stehen. Die Lösung wird verdünnt und mit Natronlauge nahezu neutralisiert; nach einigen Stunden wird die nunmehr erstarrte Masse aus wenig eiskaltem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,3 g. Farblose Täfelchen. Schmelzp. 65—66°.

4,490, 5,060 mg Subst.: 11,465, 12,910 mg CO_2, 3,142, 3,495 mg H_2O.

$C_{20}H_{26}O_5$ (346,3)	Ber. C 69,33	H 7,57
	Gef. „ 69,64, 69,58	„ 7,83, 7,73.

Dem methylierten Reduktionsprodukte[1]) aus Tetramethylanhydro-catechin vom Schmelzp. 104—105° kommt somit die Formel V zu. Es ist als *α-[2,4,6-Trimethoxy-phenyl]-β-[3',4'-dimethoxyphenyl]-propan* zu bezeichnen.

[1]) A. 442, 321 (1925).

Digitized by Google

Acetyl-phloroglucin-dimethyläther (IX).

3 g Phloroglucinaldehyd-dimethyläther[1]) werden in 15 ccm Pyridin und 15 cm Essigsäureanhydrid gelöst. Nach 4 Stunden wird mit Eiswasser auf 200 ccm verdünnt, nach einigem Stehen abgesaugt und erst aus Alkohol von 75 Proc., dann von 95 Proc. umkrystallisiert. Ausbeute 4 g, Schmelzpunkt 102°.

Oxoniumsalz (XI).

In die Lösung von 1 g Homoveratrumaldehyd[2]) und 1 g Acetyl-phloroglucinaldehyd-dimethyläther in 25 ccm trockenem Äther wird bei 0° 1 Stunde lang ein kräftiger Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Die rotviolette Flüssigkeit bleibt noch eine halbe Stunde im Eis und wird dann rasch von dem abgeschiedenen Krystallen (0,1 g) abfiltriert. Diese werden zuerst mit Äther-Chlorwasserstoff, dann mit Äther gewaschen. Das Salz läßt sich durch Krystallisation aus konzentrierter Salzsäure in kleinen hellroten Nadeln, aus 2 n-Salzsäure in rotvioletten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 123—124° und ist vielleicht identisch mit einem Salz, das J. Drumm, M. Mac Mahon und H. Ryan (a. a. O.) aus dem Tetramethyl-anhydro-catechin (VIII) durch Bromierung und nachherigen Austausch des Broms gegen Chlor erhalten haben. Die genannten Autoren gaben den Schmelzpunkt 126—128° an. Die Differenz der Schmelzpunkte kann auf verschiedener Krystallisation beruhen. Die Schmelze zersetzt sich.

$C_{19}H_{19}O_5Cl$ Ber. Cl 9,87 Gef. Cl 10,07.

3-(3',4'-Dimethoxy-phenyl)-5,7-dimethoxy-chroman (XII).

0,2 g des Oxoniumsalzes werden in 5 ccm Eisessig mit 0,2 g Platinmohr rasch hydriert. Wenn etwas mehr als 2 Mol Wasserstoff aufgenommen sind, wird filtriert und in Eiswasser gegossen. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag gesammelt und zweimal aus Alkohol von 95 Proc. umkrystallisiert. Die farblosen glänzenden Nädelchen schmelzen bei 134°.

3,790 mg Subst.: 9,593 mg CO_2, 2,320 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_5$ (330,3)	Ber. C 69,06	H 6,72
	Gef. „ 69,07	„ 6,71.

[1]) A. 442, 318 (1925).

[2]) C. Harries u. H. Adam, B. 49, 1080 (1916).

Digitized by Google

Die *Hydrierung des Tetramethyl-anhydrocatechins* (VIII) haben J. Drumm, M. Mac Mahon und H. Ryan beschrieben. Die Reaktion wird außerordentlich begünstigt, wenn der Suspension in Eisessig ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wird. Das Hydrierungsprodukt schmilzt wie das obige bei 134° und zeigt mit diesem gemischt denselben Schmelzpunkt. Die britischen Autoren finden ihn um 2° höher.

Das Bromderivat[1]) wird aus Äthylalkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 162—163°. Vom Catechin aus wie durch Synthese gelangt man zum gleichen Produkt (Mischprobe).

Ber. Br 19,53 Gef. 19,27

Hydrochlorid des Tetramethyl-anhydro-catechins (XIV).

Die Lösung von 1 g Tetramethyläther (VIII) in 25 ccm Chloroform wird mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Äther versetzt. Die Krystallisation ist in drei Tagen beendet. Das Salz (etwa 0,5 g) wird abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Zur Analyse wird aus 2 n-Salzsäure umkrystallisiert; die rotvioletten Krystalle schmelzen bei 126—127°.

9,794 mg Subst.: 3,945 mg AgCl.

$C_{19}H_{21}O_5Cl$ (364,5) Ber. Cl 9,74 Gef. Cl 9,96.

Die geschilderte Umkrystallisation ist sehr verlustreich, denn ein Teil des Salzes verändert sich zu einer sehr löslichen tiefvioletten Verbindung, die nicht isoliert werden konnte und auch in der ersten Chloroform-Äther-Mutterlauge enthalten ist. Mit Platin und Wasserstoff entsteht aus dem krystallisierten Oxoniumsalz gleichfalls das Chroman XII vom Schmelzp. 134°.

Veratrylbromid.

5 g Veratrylalkohol[2]) (Siedep. 0,3 mm = 135 — 138°) werden in 50 g Benzol gelöst. Man leitet langsam Bromwasserstoff ein, worauf die Lösung trübe wird und sich nach einer halben Stunde rot färbt. Jetzt wird mit Calciumchlorid getrocknet und der Bromwasserstoff größtenteils durch einen trockenen Luftstrom verjagt. Die mit Tierkohle geklärte Lösung wird eingedunstet, zuletzt im Vakuum über Paraffin. Die weiße Krystallmasse wird destilliert (1 mm, 120—125°), kann aus Ligroin umkrystallisiert werden.

[1]) Wie A. 444, 141 (1925).

[2]) G. Vavon, C. r. 154, 359 (1912).

Digitized by Google

Ausbeute gegen 6 g. Schmelzp. 59°. In der gleichen Weise läßt sich das von M. Tiffeneau[1]) beschriebene Chlorid herstellen.

Ber. C 46,76 H 4,79 Gef. C 47,07 H 5,09.

Verbindungen XX und XXI.

In die Lösung von 0,6 g Natrium in 15 ccm absolutem Äthylalkohol werden 4,5 g Phloracetophenon-dimethyläther eingetragen. Das Natriumsalz wird abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Dann wird es in 30 ccm wasserfreiem Aceton gelöst und mit 5 g Veratrylbromid versetzt. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet schon in der Kälte Natriumbromid aus. Man kocht $1^1/_2$ Stunden und gießt in 200 ccm Wasser. Das gelbliche Öl wird mit 600 ccm Wasser ausgezogen und die ätherische Lösung viermal mit 50 ccm 10-proc. Natronlauge gewaschen. Über Nacht krystallisiert ein Teil der farblosen, bei 118° schmelzenden Komponente (XXI) aus. Das Filtrat wird abdestilliert und der Rückstand mit wenig Äther gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Jetzt scheidet sich die gelbe, bei 148° schmelzende Verbindung XX zuerst ab, während die farblose vom Schmelzp. 118° aus der Mutterlauge krystallisiert. Beide werden erneut umkrystallisiert. Sie haben dieselbe Zusammensetzung. Die angenommenen Formeln sind nicht streng bewiesen.

Subst. XX: 4,910, 5,800 mg Subst.: 11,855, 13,955 mg CO_2, 2,905, 3,590 mg H_2O. — Subst. XXI: 5,235, 4,630, 4,222 mg Subst.: 12,585, 11,175, 10,240 mg CO_2, 3,130, 2,715, 2,515 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_6$ (346)	Ber. C 65,89		H 6,35	
XX	Gef. „ 65,85	65,62	„ 6,62	6,92
XXI	„ „ 65,57	65,83, 66,15	„ 6,69,	6,56, 6,66.

[1]) Bl. [4] 9, 928 (1911).

(Geschlossen den 12. November 1925.)

Digitized by Google

Digitized by Google

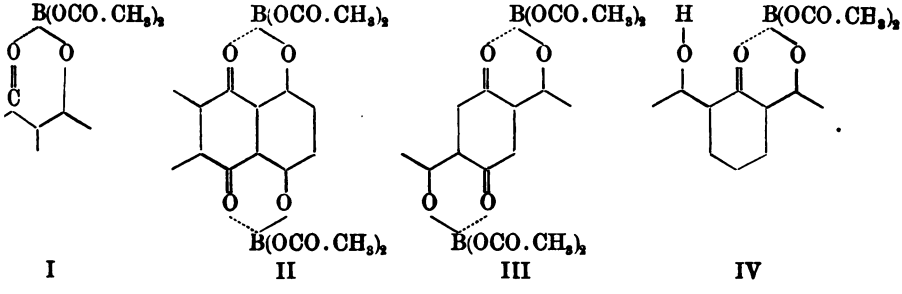
[Mitteilungen aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 13. Oktober 1925.)

Boressigsäureanhydrid als Reagens (II);

von *Otto Dimroth.*

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt[1]), daß *Oxyanthrachinone*, welche Hydroxyle in o-Stellung zum Carboxyl enthalten, sich von solchen mit m-ständigen Hydroxylgruppen in charakteristischer Weise durch ihr Verhalten gegen eine Lösung von Boressigsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid unterscheiden. Nur jene geben damit *Borsäureester*, schön krystallisierte Stoffe, deren Bildung sich regelmäßig durch Farbvertiefung, häufig durch starke Fluorescenz der Lösung bemerklich macht, während m-ständige Hydroxylgruppen beim Erwärmen mit dem Reagens acetyliert werden. Dieser Unterschied der o- und m-ständigen Hydroxylgruppen ist darauf zurückzuführen, daß nur die ersteren beständige innerkomplexe Ringe I bilden können.



I II III IV

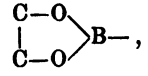
Enthält ein Oxyanthrachinon zwei solche Hydroxylgruppen, so entstehen die Borsäureester II und III, im Falle aber die beiden Hydroxylgruppen zu einer und derselben Carboxylgruppe o-ständig sind, nur Monoborsäureester IV, da ein Carbonylsauerstoffatom nur eine Nebenvalenz zur Verfügung hat.

Inzwischen haben wir das Studium der Einwirkung von Boressigsäureanhydrid auf verschiedene Körperklassen weiter fortgesetzt; es hat sich als vielfach verwendbares Reagens er-

[1]) Dimroth u. Faust, B. 54, 3020 (1921).

Digitized by Google

wiesen, das zur Konstitutionsbestimmung geeignete Verwendung finden kann.[1]) Die Untersuchungen sind noch nicht zum Abschluß gelangt, die Veröffentlichung wenigstens eines Teiles der bisher erhaltenen Resultate ist aber nötig, da inzwischen auch von anderer Seite das Gebiet der innerkomplexen Borsäureverbindungen bearbeitet wurde. Insbesondere haben Böeseken und seine Schüler[2]) ihre schon im Jahre 1911 begonnenen schönen und insbesondere für die Stereochemie wichtigen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener organischer Verbindungen auf die Leitfähigkeit wäßriger Borsäurelösungen dahin ausgedehnt, daß sie die dabei entstehenden Verbindungen isolierten und sie sind zuerst im Jahre 1922[3]) ebenfalls zu der Auffassung gelangt, daß sich in gewissen Fällen, z. B. bei der *Borsalicylsäure* und dem *Borbrenzcatechin*, innerkomplexe Verbindungen mit koordinativ 4wertigem Bor bilden. Schon früher hatte Grün angenommen, daß die Leitfähigkeitserhöhung, welche Borsäurelösungen durch Glycerin, Mannit usw. erfahren, nicht auf der Bildung von Borsäureestern vom Typus



sondern auf Komplexbildung beruht.[4]) Rosenheim und Vermehren[5]) haben kürzlich ebenfalls die Salze der Borsalicylsäure und des Borbrenzcatechins untersucht und als Innerkomplexsalze formuliert.

Das von uns verwendete Reagens — *Boressigsäureanhydrid* —, welches durch Einwirkung von Borsäure auf Essigsäureanhydrid in lebhafter Reaktion entsteht, ist zuerst von Pictet und Geleznoff[6]) analysiert worden. Sie beschreiben es als breite Nadeln vom Schmelzp. 121° und der Zusammensetzung des Bor-triacetats $B(OCOCH_3)_3$. Wir erhielten dagegen auch bei oftmaliger Wiederholung und Variation der Versuche stets

---

[1]) Siehe die folgende Abhandlung über d. Konstitution des Naphtazarins.

[2]) Literaturzusammenstellung bei Hermans, Ph. Ch. **113**, 337 (1923) und Z. a. Ch. **142**, 83, 399 (1925); ferner Meulenhof, ebenda 373 (1925); R. **44**, 150, 161 (1925).

[3]) Böeseken, C. **1923**, III, 1341; Hermans, C. **1923**, III, 1340.

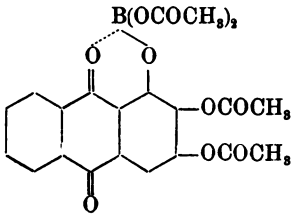
[4]) B. **41**, 3465 (1908); M. **37**, 409 (1916); vgl. Weinland, Komplexverbindungen S. 222 (1924).

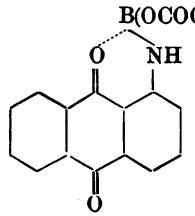
[5]) B. **57**, 1337, 1828 (1924). [6]) B. **36**, 2219 (1903).

Digitized by Google

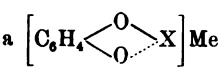
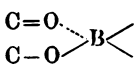
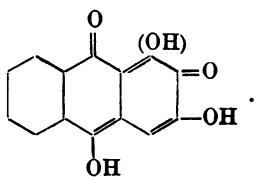
Prismen oder Nadeln die erst bei 150—152° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung des Pyroboracetats $(CH_3CO_2)_2B—O—B(CH_3CO_2)_2$ haben. Worauf dieser Unterschied der Resultate zurückzuführen ist, ist uns nicht erklärlich. Der Schmelzpunkt des Pyroacetats ist nicht scharf, da er von einer Zersetzung der Substanz begleitet ist. Sie verliert dabei 1 Mol Essigsäureanhydrid und hinterläßt Meta-Boressigsäureanhydrid: $BO.OCOCH_3$.

Zunächst haben wir von den *Oxy-Anthrachinonen* noch das *2,3-Dioxyanthrachinon* und das *1,2,3-Trioxyanthrachinon* untersucht. Der von uns aufgestellten Gesetzmäßigkeit entsprechend bildet das erstere keinen Borsäureester, sondern wird in das Diacetylderivat verwandelt, während die zweitgenannte Verbindung einen *Monoborsäure-ester* V bildet, in dem die beiden m-ständigen Hydroxylgruppen acetyliert sind.

V 

VI 

Es ist insbesondere durch die Arbeiten Weinlands und seiner Schüler bekannt, daß zwei o-ständige phenolische Hydroxylgruppen, z. B. im Brenzcatechin, große Neigung haben, Innerkomplexverbindungen a zu bilden, und im besonderen ist dies

a  b  c 

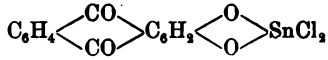
auch durch die erwähnten Arbeiten von Böeseken und von Rosenheim und Vermehren für die Borsäure als Komplexbildner nachgewiesen; wir wollen es deshalb auch für sehr wohl möglich halten, daß das *Hystazarin* und das *Anthragallol* unter anderen Versuchsbedingungen Komplexe dieser Art bilden. Unsere Versuche verneinen nur, daß diese Oxy-anthrachinone

Digitized by Google

unter Beteiligung einer *Carbonylgruppe* die durch Farbvertiefung erkenntlichen Komplexe b zu bilden vermögen.

Dies wäre dann möglich gewesen, wenn entweder eine tautomere Umlagerung zu c erfolgte, oder aber, wenn die Komplexbindung auch in (m- oder) p-Stellung erfolgen könnte.[1]) Diese letztere Annahme macht Scholl[2]), um die Tatsache, daß nicht nur das 1-Oxy-, sondern auch das 2-Oxy-anthrachinon zu einem gewissen Grad Beizen anfärbt, mit der Wernerschen Theorie der Beizfärbung in Einklang zu bringen. Möhlau[3]), welcher fand, daß sowohl das 1-Oxyanthracen, wie das 2-Oxyanthracen Beizen färben, schloß sich dem an, indem er Nebenvalenzen zwischen der Methingruppe und der Hydroxylgruppe auch in p-Stellung für möglich hält.

Scholl stützt sich, von dem Satze ausgehend, daß für Ringschlüsse bei Koordinationsverbindungen dieselben Gesetze gelten wie für Ringschlüsse bei reinen Valenzverbindungen, auf die von Pfeiffer aufgefundene Verbindung aus *Chinizarin* und *Zinntetrachlorid*, welcher dieser die Formel



gegeben hatte. Die Erfahrungen auf dem Gebiete der reinen Valenzverbindungen, wie der durch Nebenvalenz zusammengehaltenen Verbindungen widersprechen dieser Auffassung. Die Arbeiten von Hieber[4]) weisen darauf hin, daß solche unseren räumlichen Vorstellungen zuwiderlaufenden Erscheinungen durch Polymerisation zu erklären sind; es bilden sich aus mehreren Molekülen elastische, nicht in eine Ebene gezwängte vielgliedrige Ringsysteme heraus.

Im übrigen glauben wir nicht, daß man eine scharf definierte chemische Reaktion, wie es etwa die Boresterreaktion ist, finden wird, welche *immer* und *nur* bei solchen Verbindungen erfolgt, welche auch Beizen anfärben. Das Beizfärbungsvermögen ist keine scharf begrenzte Eigenschaft, C. Liebermann[5]) hat einmal

---

[1]) Dann müßte auch das 2-Oxyanthrachinon einen Borester geben.

[2]) B. **51**, 1426 (1918); B. **52**, 1142 (1919); B. **56**, 2548 (1923); B. **57**, 81 (1924).

[3]) B. **52**, 1730 (1919).

[4]) A. **439**, 97 (1924); A. **444**, 249 (1925).

[5]) B. **41**, 1436 (1908).

Digitized by Google

die beizfärbenden Stoffe in solche ersten und zweiten Ranges einteilen wollen und mit diesen zwei Klassen würde man wohl noch gar nicht auskommen und könnte sie auch nicht gegen einander abgrenzen. Scharf Begrenztes kann aber mit anderem, was verwaschene Konturen hat, nicht zur Deckung gebracht werden.

Was *die tautomere Umlagerung der Oxyanthrachinone* anbelangt, so zeigt das Ausbleiben der Boresterreaktion bei dem Hystazarin, daß sie unter den gegebenen Bedingungen nicht vor sich geht; das gleiche gilt, wie alsbald erörtert wird, auch für die *Oxy-phenanthren-chinone.* Ob in alkalischer Lösung, etwa bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, eine solche Umlagerung eintritt, ist fraglich. Ich hatte diese Annahme, übrigens mit großer Zurückhaltung, früher gemacht[1]), nicht etwa, um die Farbvertiefung bei der Salzbildung zu erklären, sondern um den Abbau von Oxyanthrachinonen zu Oxynaphtochinonen leichter verständlich zu machen. Diese oxydative Aufspaltung erinnert weitgehend an die von Dakin[2]) aufgefundene Bildung 2wertiger Phenole durch alkalische Oxydation aromatischer Oxy-aldehyde und Oxy-ketone, welche dieser, da sie nur in der o- und p-Reihe, nicht aber bei den m-Verbindungen erfolgt, auf vorhergehende chinoide Umlagerung zurückführt. Scholl hat dann weiter auch das Alizarin und Chinizarin in ähnlicher Weise aufgespalten. Daß die Mono-oxy-anthrachinone unter gleichen Bedingungen nicht oxydierbar sind, ist ein gewichtiger Grund gegen die Hypothese der vorhergehenden desmotropen Umlagerung. Für Scholls Annahme, daß die Dichinone Zwischenprodukte sind, würde es von Interesse sein, zu erfahren, wie sich das *Xanthopurpurin* verhält.

Analog wie die Oxyanthrachinone verhalten sich die *Aminoanthrachinone* gegen Boracetat. 2-Aminoanthrachinon wird acetyliert, 1-Amino-anthrachinon aber unter Vertiefung der Farbe nach rotviolett in den Borsäureester VI übergeführt. Während die Borsäureester der Oxyanthrachinone zwar durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten werden, gegen Essigsäureanhydrid aber sehr beständig sind, wird die Borsäureverbindung

[1]) A. **411**, 339 (1915).

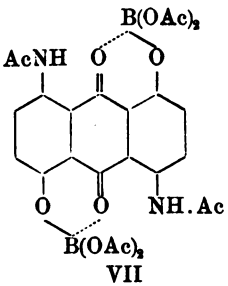
[2]) Am. **42** 477 (1909); vgl. Barger, Soc. **113**, 218 (1918); Windaus u. Scheele, B. **56**, 841 (1923).

Digitized by Google

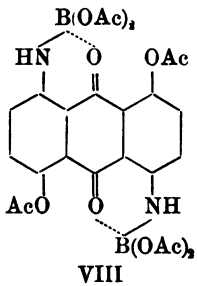
des 1-Amino-anthrachinons auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gespalten, unter Loslösung der Borsäure als Acetat und Bildung von Acetyl-aminoanthrachinon.

1,4- und 1,5-Diamino-anthrachinon und 1-Amino-4-Oxyanthrachinon geben *Diborsäureester*, welche den entsprechenden Verbindungen der Dioxy-antrachinone II und III analog gebaut sind (mit NH statt O). Beim 1,8-Diaminoanthrachinon macht sich die erwähnte leichte Verdrängbarkeit des am Stickstoff sitzenden Boratomes besonders bemerklich; der zu erwartende, der Formel IV entsprechende Monoborsäureester wird zwar, wie sich aus der Farbvertiefung nach blau ergibt, zunächst gebildet, aber schon durch gelindes Erwärmen mit der Boressigsäureanhydridlösung wieder zerlegt unter Bildung von 1,8-Diacetyl-diaminoanthrachinon.

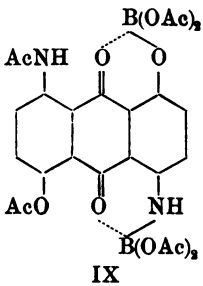
Charakteristisch ist auch das Verhalten des *Diamino-anthrarufins* (1,5-Dioxy-, 4,8-Diamino-anthrachinon). Wie zu erwarten war, wird nicht eine Tetra-, sondern eine Di-Borverbindung gebildet, indem gleichzeitig zwei Acetylgruppen in das Molekül eintreten. Je nachdem die Boratome an den Sauerstoff oder an die Stickstoffatome gehen, sind 3 Isomere möglich (VII—IX).



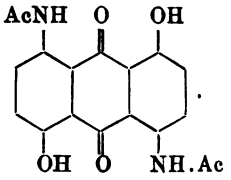
VII



VIII



IX



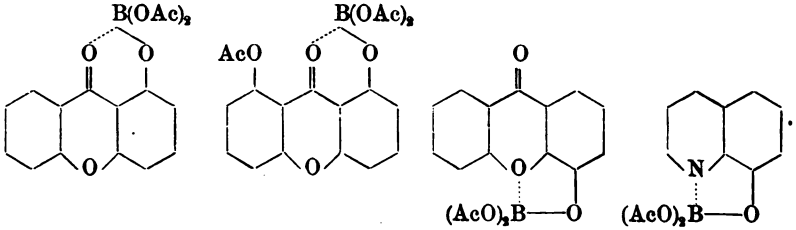
X

Bei der Hydrolyse entsteht die Diacetylverbindung X, so daß also dem Borester die Formel VII zukommt; die Neigung der Borsäure, lieber mit den Hydroxylgruppen, als mit den Aminogruppen zu reagieren, wird dadurch gut illustriert.

Alsdann wurden von den *Oxyxanthonen* das 1-Oxy- und 2-Oxy-, das 1,8-Dioxy- und das 4-Oxyxanthon untersucht. Die drei ersten zeigten normales Verhalten: Die 2-Oxyverbindung gibt keinen Farbumschlag, keinen Borester, sondern wird acetyliert; das 1-Oxyxanthon gibt Farbvertiefung unter Bildung

Digitized by Google

eines Monoborsäureesters XI, das 1,8-Dioxyxanthon Farbvertiefung unter Bildung eines Monoborsäureesters des Monoacetylderivates XII.



XI XII XIII XIV

Dagegen konnte man das Verhalten des *4-Oxyxanthons* nicht mit Sicherheit voraussagen; es kommt darauf an, ob der Brückensauerstoff ebenso wie der Carbonylsauerstoff zur Komplexbildung befähigt ist. In diesem Fall müßte ein 5-Ring XIII entstehen. Pfeiffer[1]) nimmt an, daß dem Ketosauerstoff eine bedeutend größere Affinität zukommt als dem Äthersauerstoff. Diese Ansicht erwies sich als richtig; *4-Oxyxanthon* gibt mit Boressigsäureanhydrid nicht nur keine isolierbare Borverbindung, sondern auch keine Farbvertiefung; es wird nur acetyliert, verhält sich also wie 2-Oxyanthrachinon und 2-Oxyxanthon. So kann also Boressigsäureanhydrid auch als Reagens dienen, um kleinere Unterschiede in der Betätigung von Nebenvalenzkräften zu erkennen.

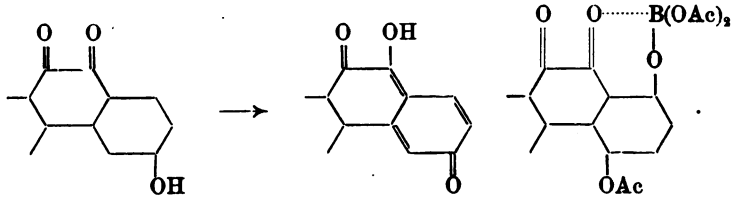
Bemerkenswert ist aus diesem Grunde auch das Verhalten des *8-Oxychinolins*. Es gibt mit Boressigsäureanhydrid einen schön krystallisierten Borester XIV, der sich durch eine ganz besondere Stabilität auszeichnet. Er wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht zerlegt, und durch kaltes Wasser so langsam hydrolysiert, daß man die Borverbindung aus ihrer Lösung in Essigsäureanhydrid durch Zersetzen mit Eis isolieren kann. Die Neigung des 8-Oxychinolins zur Bildung innerer Komplexverbindungen zeigt sich auch darin, daß es Beizen anfärbt[2]) und mit Kupfer-, Nickel- und Palladiumsalzen sehr stabile Komplexverbindungen bildet.[3])

---

[1]) Organ. Molekülverb. S. 47ff.
[2]) Noelting u. Trautmann, B. 23, 3660 (1890).
[3]) Bargellini u. Bellucci, G. 53, 605 (1923).

Digitized by Google

Von den Derivaten des *Phenanthren-chinons* wurde die 2-Oxy- und 2-Aminoverbindung, die 3-Oxy- und 4-Aminoverbindung mit Boressigsäure-anhydrid geprüft. Es war hier die oben für die Oxyanthrachinone diskutierte Möglichkeit der tautomeren Umlagerung im Sinne der Formeln XV → XVI in Betracht zu ziehen.



XV XVI XVII

Das 3-Oxy-phenanthrenchinon könnte sich allenfalls in XVI umlagern, wodurch es zur Bildung eines Boresters befähigt würde. Keines der genannten Oxy- oder Aminophenanthrenchinone gibt aber einen Borester, auch keine Farbvertiefung, sondern sie werden nur acetyliert; unter den gegebenen Bedingungen erfolgt also eine solche tautomere Umlagerung nicht. Demnach ist anzunehmen, daß auch das *Morphol-chinon* (3,4-Dioxyphenanthrenchinon), das uns leider nicht zur Verfügung stand, keine tautomere Umlagerung erleidet. Es konnte dies besonders deshalb in Frage kommen, weil das Morpholchinon wie das Alizarin Beizen anfärbt. Man hatte ihm auch deshalb zuerst die dem Alizarin analoge Formel des 1,2-Dioxy-phenanthrenchinons zugeschrieben.[1]) Diese Beizfärbung ist in Parallele zu stellen mit der des *Hystazarins.*

Das *1-Oxy-phenanthrenchinon* ist noch unbekannt; Herr Prof. Brass war aber so freundlich, uns 1,4-Dioxy- und 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon zur Verfügung zu stellen, für welches er die Konstitutionsbeweise erbracht hatte.[2]) Boressigsäureanhydrid verursacht Farbvertiefung von violett bzw. blau nach grün, in der Wärme verändert sich die Farbe gegen braun, indem die in 4-Stellung stehende Hydroxyl- bzw. Aminogruppe acetyliert wird und die der Formel XVII entsprechenden Borester krystallisieren aus.

Durch Zersetzung des *Phenanthrenchinon-2-azids* hatten

[1]) B. **32**, 1521 (1898). [2]) B. **57**, 128 (1924).

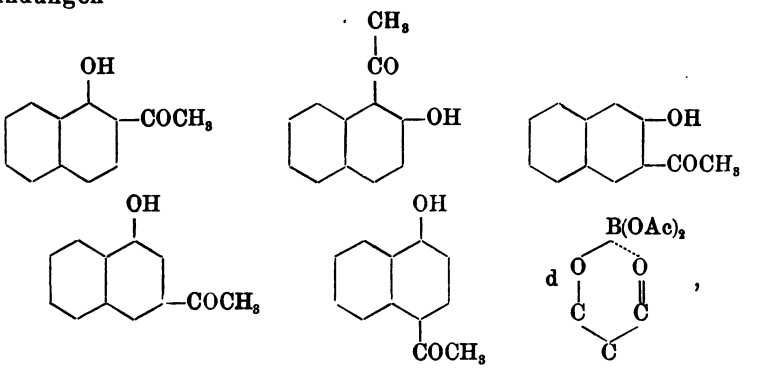
Digitized by Google

Brass, Ferber und Stadler[1]) ein Oxy-amino-phenthrenchinon erhalten, von dem sie annahmen, daß es das 3-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon sei, ohne dies aber mit voller Sicherheit beweisen zu können. Da die Substanz mit Boracetat keine Farbänderung, also keinen Borester gibt, steht das Hydroxyl sicher nicht in 1-Stellung; es ist also zweifellos die 3-Oxy-2-amino-verbindung. Auch für die Festlegung der Stellung der Hydroxylgruppe im *2-Amino-1-oxyanthrachinon* hatten Brass und Ziegler[2]) die Boresterreaktion benutzt.

Das Verhalten der *Oxynaphtochinone* wird in der folgenden Abhandlung besprochen.

Die Anwendbarkeit des Boressigsäureanhydrids als Reagens beschränkt sich aber nicht auf Oxychinone; *o-Oxyacetophenon* und *Salicylaldehyd* geben damit tiefgelbe Färbungen, verbunden mit deutlicher Fluorescenz und zeigen dadurch die Bildung komplexer Borverbindungen an, während die Lösungen der m- und p-Isomeren farblos bleiben. Diese Borsäureester des Salicylaldehyds und o-Oxyacetophenons sind in Essigsäureanhydrid leicht löslich und wurden vorläufig nicht isoliert. *Alizaringelb A* (2,3,4-Trioxybenzophenon) gibt einen orange gefärbten 2-Monoborsäureester, während die in 3,4-Stellung stehenden Hydroxylgruppen leicht acetyliert werden.

Von den *Acetonaphtolen* wurden die nachfolgenden Verbindungen



deren Konstitution durchaus sichergestellt ist, mit dem Reagens geprüft. Die drei ersten geben intensive Farbvertiefung und

[1]) B. 57, 121 (1924). [2]) B. 58, 755 (1925).

Digitized by Google

insbesonders das *2-Aceto-1-naphtol* eine herrliche Fluorescenz; die Borester wurden isoliert und haben die normale Zusammensetzung, enthalten also den Ring d; *m-* und *p-Aceto-1-naphtol* dagegen verbinden sich nicht mit Borsäure, sondern werden acetyliert.

Ferner wurden noch die Borester des 2,4-Di-aceto-1-naphtols und des 2-Benzo-1-naphtols, sowie des 1,8-Dioxy-2-acetonaphtols hergestellt. Der letztere löst sich in kaltem Essigsäureanhydrid rotbraun mit gelber Fluorescenz, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird die in 8. stehende Hydroxylgruppe acetyliert; dies Acetylderivat ist durch prächtig grüne Fluorescenz ausgezeichnet.

Diese Beispiele dürften genügen, um die Anwendbarkeit des Boressigsäureanhydrids zur Charakterisierung der o-Oxyketone und o-Oxyaldehyde zu beweisen. Aber auch das *o-Nitrophenol* gibt zum Unterschied von den Isomeren einen vorläufig noch nicht in Substanz isolierten Borester, der sich durch die Umfärbung der blaßgelben Lösung nach orange kenntlich macht.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten *aromatischer Oxycarbonsäuren*: Löst man *o-Oxysäuren* — Salicylsäure, m-Kresotinsäure, 1-Oxy-2-naphtoesäure, 2-Oxy-1-naphtoesäure — in Essigsäureanhydrid und gibt eine Lösung von Boressigsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid zu, so fallen bei Zimmertemperatur nach kurzem Stehen, bei gelindem Erwärmen alsbald, schön krystallisierte, in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Borester quantitativ aus. Zum Unterschied von Oxyaldehyden, Oxyketonen und Oxychinonen bleiben die Lösungen *farblos* und die Borester sind *weiß*.

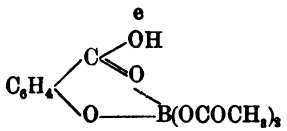
m- und *p-Oxybenzoesäure* geben mit Boressigsäureanhydrid in Essigsäureanhydridlösung keine schwerlöslichen Borester, sie werden in ihre Acetylverbindungen übergeführt. Abweichend von den übrigen o-Oxycarbonsäuren verhält sich die *2-Oxy-3-naphtoesäure*; ihre fast farblose Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch das Reagens tiefgelb gefärbt, ohne daß ein Borester ausfällt.[1]) Wir haben die Reaktion noch nicht näher untersucht; es ist bekannt, daß die 2-Oxy-3-naphtoesäure sich auch sonst abnorm verhält, sie ist gelb, bildet gelbe Salze und löst sich

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In konzentrierter Lösung fällt ein citronengelber Borester aus.

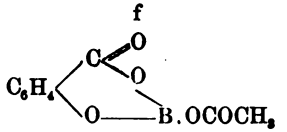
Digitized by Google

in Schwefelsäure mit gelber Farbe, was Möhlau[1]) veranlaßt hat, ihr die Formel einer desmotropen Ketosäure zuzuschreiben.

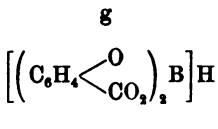
Wenn die Reaktion des Boracetats mit Orthooxysäuren ganz analog verliefe, wie die mit Oxyketonen, so wäre bei der Salicylsäure die Verbindung e



e



f



g

zu erwarten gewesen.

Die Analyse zeigte jedoch, daß die Substanz Salicylsäure, Borsäure und Essigsäure nicht im Verhältnis 1:1:2, sondern im Verhältnis gleicher Moleküle enthält. Gewisse Schwierigkeiten bei der Konstanzwägung der Substanz lassen neben der Formel f noch eine zweite Formel $(C_7H_5O_3)_2(CH_3CO_2)_2B_2O$ als möglich erscheinen, die sich von dem Pyro-boracetat dadurch ableitet, daß 2 Moleküle Essigsäure durch 2 Moleküle Salicylsäure ersetzt sind.

Auch für die Borverbindungen der übrigen o-Oxysäuren ist einstweilen nur das Verhältnis 1:1:1 sichergestellt, eine Entscheidung über die zwei zur Auswahl stehenden Formeln aber noch nicht möglich.

Das Salicyl-boracetat wird durch Wasser sehr leicht in seine Komponenten gespalten, erwärmt man es aber gelinde mit Eisessig, der ein wenig Wasser enthält, so bekommt man eine neue Substanz, die frei ist von Essigsäure, die *Bor-di-salicylsäure* g, die durch Wasser sofort weiter hydrolytisch gespalten wird.

Salze dieser Bor-di-salicylsäure sind schon seit sehr langer Zeit bekannt[2]); ihre richtige Zusammensetzung und Formulierung ist aber erst von Hermans[3]) und unabhängig davon von Rosenheim und Vermehren[4]) ermittelt worden. Die freie Säure war bisher nicht bekannt, die Angabe der Patentliteratur, daß sie aus dem Zinksalz mit Schwefelwasserstoff erhalten werden könne[5]), erwies sich, wie sich aus der Unbeständigkeit

[1]) B. 28, 3100 (1895). [2]) Jahns, Ar. 212, 212 (1878).
[3]) Hermans, C. 1923, III, 1340.
[4]) B. 57, 1337, 1828 (1924).
[5]) D. R. P. 288383, Frdl. XII, 663 (1915).

Digitized by Google

derselben gegen Wasser voraussehen ließ, als unrichtig.[1]) Sehr leicht und schön krystallisiert erhält man die freie Bor-disalicylsäure aus Salicylsäure und Pyroboracetat in Äther oder Benzollösung.

Beschreibung der Versuche.

Pyrobor-acetat (Dr. R. Schweizer).

Pictet und Geleznoff[2]) analysierten das Boressigsäureanhydrid in der Weise, daß sie zur Borbestimmung nach Rosenbladt mit einer gewogenen Menge Magnesiumoxyd glühten und die Gewichtszunahme ermittelten, zur Essigsäurebestimmung aber aus der in Wasser gelösten Substanz die Borsäure dureh Baryt fällten und aus dem Filtrat nach dem Ansäuren die Essigsäure abdestillierten und titrierten. Wir haben die schon in der ersten Mitteilung[3]) angegebene Analysenmethode vorgezogen, die darauf beruht, daß man Essigsäure und Borsäure nebeneinander mit zwei Indicatoren, Neutralrot und Phenolphtalein (statt des letzteren ebensogut α-Naphtolphtalein) titrieren kann. Der erste Titer — mit Neutralrot — gibt die Menge der Essigsäure, der zweite mit dem Phtalein nach Zusatz von Mannit die Menge der Borsäure. Wir haben uns nochmals davon überzeugt, daß das Verfahren genaue Werte gibt, insbesonders, wenn man nicht zu kleine Mengen Neutralrot verwendet und als Endpunkt den Moment nimmt, in welchem die Farbe des Indicators von rot eben nach weinrot umschlägt, am besten unter Benutzung einer Vergleichslösung, welche Natriumacetat, Borsäure und den Indicator in etwa denselben Konzentrationen enthält, wie die zu titrierende Lösung.

Besonders zu beachten ist die Empfindlichkeit des Boressigsäure-anhydrids gegen Feuchtigkeit; schon der käufliche 90-proc. Eisessig zersetzt es teilweise unter Abscheidung von Flocken. Pictet und Geleznoff geben dagegen an, daß sie ihr Boressigsäureanhydrid durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Äther gereinigt haben. Wir verfuhren so, daß wir die Substanz durch langsames Eintragen von Borsäure in warmes Essigsäureanhydrid darstellten, nach dem Auskrystallisieren unter Vermeidung von Luftzutritt absaugten, mit wasserfreiem Äther wuschen und schließlich in der Trichterzentrifuge in einem mit Gummistopfen verschlossenen Glasfiltertrichter völlig ausschleuderten. Die Substanz bildet dann glasklare, glänzlich unverwitterte Blättchen oder Prismen. Sie hält sich in luft-

[1]) Meulenhof, R. **44**, 160 (1925).
[2]) B. **36**, 2219 (1903).
[3]) Dimroth u. Faust, B. **54**, 3020 (1921).

Digitized by Google

dicht geschlossenen Gefäßen durchaus unverändert, ebenso im mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator. Prüft man aber auf Gewichtskonstanz, so genügt die Feuchtigkeit, die durch das öftere Öffnen des Exsiccators hereinkommt zur allmählichen Hydrolyse und es hinterbleibt schließlich nur Borsäure. Wir haben die Substanz auf verschiedene Weise, unter Benutzung von kleineren und größeren Mengen Essigsäureanhydrid dargestellt, sofort oder nach nochmaliger Krystallisation aus Essigsäureanhydrid, auch nach tagelangem Schütteln mit Essigsäureanhydrid, nach Krystallisation aus Chloroform oder Benzol, durch Ausfällen mit Äther aus Essigsäureanhydridlösung analysiert und stets Werte erhalten, die genau auf das Pyroboracetat stimmten, also Borsäure und Essigsäure im Verhältnis 1:2 und nicht wie das Bortriacetat im Verhältnis 1:3 enthielten. Von den vielen Analysen seien nur zwei herausgegriffen.

I. 0,3141 g Subst.: 45,92 (Neutralrot) + 23,06 (Ph. pht.) = 68,98 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$. — II. 0,2738 g Subst.: 40,06 + 19,94 = 60,00 ccm.

$C_8H_{12}O_9B_2$	Ber.	I. 45,99 + 22,94 = 68,83	II. 40,00 + 20,00 = 60,00
$C_6H_9O_6B$	„	I. 50,15 + 16,71 = 66,86	II. 43,71 + 14,75 = 58,28.

Es kann also kein Zweifel sein, daß die von uns erhaltene Substanz das Pyroboracetat ist; eine Substanz von der Zusammensetzung des Bortriacetats haben wir nie erhalten können.

Das Pyroboracetat ist in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, auch in Äther fast unlöslich und wird bei Ausschluß von Feuchtigkeit durch diese Lösungsmittel nicht verändert; in trocknem Benzol, Essigester, Äthylenbromid und Nitrobenzol ist es besonders in der Wärme gut löslich und läßt sich aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisieren; insbesonders die Benzollösung ist ungemein empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen beginnt bei raschem Erhitzen bei etwa 146° die Zersetzung, bei 150—152° schmilzt die Substanz zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei längerem Verweilen auf dieser Temperatur gelb färbt und fluoresciert.

6,2 g Pyrobor-essigsäureanhydrid wurden in einem Fraktionierkolben im Vakuum im Schwefelsäurebad langsam auf 150—156° erhitzt. Aus der geschmolzenen Masse entwickeln sich lebhaft Dampfblasen, das Destillat ist Essigsäureanhydrid,

Digitized by Google

der Rückstand erstarrt zu einer harten, spröden Masse, er wog 3,8 g, berechnet für Metaboracetat $B:O.OCH_3$ 3,86 g. Er ist schwer löslich in Chloroform und Äther, löslicher in Essigester; Krystalle konnten bisher nicht erhalten werden. Durch Wasser wird die Substanz in Borsäure und Essigsäure gespalten und zwar entstehen beide, wie die Titration ergab, im Verhältnis gleicher Moleküle. In Essigsäureanhydrid löst sie sich in der Wärme, beim Erkalten krystallisiert wieder das Pyroboracetat heraus.

Pyrobor-acetat und Oxyanthrachinone (Ergänzung) (R. Ruchti).

Hystazarin (*2,3-Dioxyanthrachinon*). Die blaßgelbe Lösung von ganz reinem Hystazarin in Essigsäureanhydrid erleidet durch Zusatz von Boracetat keine Farbvertiefung. Erwärmt man Hystazarin mit einer Lösung von Boracetat in Essigsäureanhydrid, so geht es rasch in Lösung, beim Erkalten krystallisieren helle Nadeln vom Schmelzp. 208° aus, die identisch sind mit Diacetyl-hystazarin.

Anthragallol (*1,2,3-Trioxyanthrachinon*). Das technische Anthragallol, das ziemlich unrein ist, wurde zuerst aus Nitrobenzol umkrystallisiert, dann mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure acetyliert, die aus der Lösung ausfallende Triacetylverbindung durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt und durch Erwärmen mit 30 Teilen 5-proc. alkoholischer Salzsäure in Essigester und Anthragallol gespalten. Das letztere krystallisiert aus der Lösung völlig rein aus. Es löst sich in Essigsäureanhydrid orange, die Lösung wird durch Boracetat in der Kälte oliv gefärbt.

Erhitzt man 1 g Anthragallol mit einer Lösung von 2 g Boressigsäureanhydrid in 10 ccm Essigsäureanhydrid kurz zum Sieden — bei längerem Kochen wird die Lösung unter tiefgehender Veränderung dunkel —, so krystallisieren nach dem Erkalten orangefarbene Krystalle des *Boresters des 2,3-Diacetyl-anthragallols* (Formel V) aus, die durch kaltes Wasser sehr leicht in Borsäure, Essigsäure und 2,3-Diacetyl-anthragallol gespalten werden.[1])

[1]) Die Analysen dieser und der folgenden Substanzen wurden mittels der in der 1. Mitteilung angegebenen Methode ausgeführt, indem der bei der Hydrolyse ungelöste „Rückstand" gewogen, und im Filtrat Essigsäure (1. Titer) und Borsäure (2. Titer) nebeneinander titriert wurden.

Digitized by Google

0,2748 g Subst.: 0,1990 g Rückst., 12,1 + 5,87 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.
$C_{22}H_{17}O_{11}B$ Ber. 0,1996 g, 11,75 + 5,89 ccm.

Das 2,3-Diacetyl-anthragallol krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Blättchen vom Schmelzp. 214°; die Lösung in Essigsäureanhydrid wird auf Zusatz von Boressigsäureanhydrid orange gleich der des 1-Oxyanthrachinons; wie die letztere zeigt sie keine charakteristischen Banden, sondern eine allgemeine vom violetten Ende ausgehende Absorption. Dasselbe *2,3-Diacetyl-anthragallol* erhält man auch aus dem Anthragallol durch partielle Acetylierung, indem man entweder Anthragallol mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid kurz kocht, bis eben alles gelöst ist, oder indem man zu einer abgekühlten Lösung von Anthragallol in 5 Teilen trocknen Pyridins unter kräftigem Schütteln langsam 2 Mol Essigsäureanhydrid zutropft. Die schwerer acetylierbare 1-ständige Hydroxylgruppe[1]) bleibt unter diesen Bedingungen frei. Die Reinheit der Verbindung erkennt man daran, daß eine Lösung von Dinatriumphosphat beim Durchschütteln mit einer Chloroformlösung der Diacetylverbindung kaum angefärbt wird; widrigenfalls enthält die Substanz noch Monoacetylverbindung oder freies Anthragallol.[2])

Acetylbestimmung: 0,2763 g Subst.: 16,20 ccm $Ba(OH)_2$.
$C_{14}H_5O_2OH(OCO.CH_3)_2$ Ber. 16,25.

Pyroboracetat und Amino- und Aminooxyanthrachinone (K. Sagstetter).

1-Aminoanthrachinon[3]) löst sich in Essigsäureanhydrid mit oranger Farbe, die auf Zusatz von Boressigsäureanhydrid in rotviolett umschlägt. Der *1-Aminoanthrachinon-Boressigester* (Formel VI) krystallisiert in schönen tief violetten Tafeln aus, wenn man in einer Lösung von 1 g Boracetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid 1 g Aminoanthrachinon in gelinder Wärme löst;

[1]) Dimroth, Friedemann u. Kämmerer, B. 53, 481 (1920).

[2]) Während der Niederschrift erschien eine Arbeit von Kubota und A. G. Perkin [Soc. 127, 1893 (1925)], in welcher sie für das 2,3-Diacetylanthragallol, das sie nach einem etwas anderen Verfahren darstellten, den Schmelzp. 223—224° angeben.

[3]) Den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., insbesondere Herrn Dr. R. E. Schmidt, sprechen wir für die freundliche Überlassung vieler, besonders reiner Präparate aus der Anthrachinonreihe unseren verbindlichsten Dank aus.

Digitized by Google

man kann ihn aus Essigsäureanhydrid, das etwas Boracetat enthält, umkrystallisieren, wäscht rasch mit absolutem Äther und trocknet 1 Stunde im Exsiccator.

0,4334 g Subst.: 0,2748 g Rückst., 24,46 + 12,1 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{18}H_{14}O_6B$ Ber. 0,2753 g 24,7 + 12,35 ccm.

Erwärmt man den Ester unter Evakuieren im Xylolbad, so verliert er langsam Essigsäureanhydrid. 0,1947 g Subst. waren nach 38 Stunden gewichtskonstant, sie hatten 0,0562 g verloren, ber. 0,0566. Der Rückstand, Aminoanthrachinon-meta-boressigester, $C_{14}H_7O_2NH \cdot B:O$, hatte noch die äußere Krystallform des Ausgangsmaterials, die Farbe war rotviolett.

0,1098 g Subst.: 0,0950 g Rückst., 0,0 + 2,27 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{14}H_8O_3B$ Ber. 0,0983 g 0,0 + 3,13 ccm.

Kocht man den Boressigester $^1/_2$ Stunde mit Essigsäureanhydrid, so krystallisiert das Acetyl-amino-anthrachinon aus, zunächst durch Nebenprodukte der Reaktion in dunkeln Krystallen, die aber durch Krystallisation aus Eisessig die orange Farbe der reinen Verbindung bekamen (Schmelzp. 203°).

2-Aminoanthrachinon gibt mit Boressigsäureanhydrid keine Farbvertiefung. Man erhält beim Erwärmen mit dem Reagens das bekannte 2-Acetylaminoanthrachinon.

1,4-Diamino-anthrachinon löst sich in Essigsäureanhydrid mit rotvioletter Farbe, die mit Boressigsäure-anhydrid in der Kälte sich nach violett verändert mit prächtig roter Fluorescenz. Beim Erwärmen wird die Lösung blau; beim Erkalten krystallisiert der *1,4-Diamino-anthrachinon-diboressigester* in tiefvioletten kleinen glänzenden Prismen aus.

0,3833 g Subst.: 0,1836 g Rückst., 30,97 + 15,65 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{22}H_{20}O_{10}N_2B$ Ber. 0,1842 g 30,95 + 15,47 ccm.

Die Essigsäurereste haften hier viel fester als bei dem Mono-aminoanthrachinon-boressigester, auch nach 36 stündigem Erhitzen im Vakuum im Xylolbad war noch kein nennenswerter Gewichtsverlust eingetreten.

1,5-Diamino-anthrachinon. Die Farbe in Essigsäureanhydrid ist bräunlichgelb und wird durch Zusatz von Boressigsäureanhydrid indigblau, der *Diborester* bildet braunviolette glänzende Prismen.

0,3115 g Subst.: 0,1488 g Rückst., 25,49 + 12,38 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{22}H_{20}O_{10}N_2B$ Ber. 0,1501 g 25,22 + 12,61 ccm.

Digitized by Google

1,8-Diamino-anthrachinon. Die Lösung im Essigsäureanhydrid ist braunrot, wird mit Boracetat in der Kälte blau, in der Wärme rasch verändert nach rotbraun. Erwärmt man 1 g Subst. mit 1,6 g Boressigsäureanhydrid in 30 ccm Essigsäureanhydrid, so erhält man beim Erkalten gelbbraune glänzende Nadeln vom Schmelzp. 284°, die kein Bor enthalten und identisch sind mit dem Diacetyl-diamino-anthrachinon. Auch wenn man das Diamino-anthrachinon in der Kälte mit Boracetat etwa 7 Stunden schüttelt, erhält man unter Zerlegung des intermediär gebildeten Borsäureesters dieses Diacetylderivat.

1-Oxy-4-amino-anthrachinon. Die Lösung in Essigsäureanhydrid ist fuchsinrot, mit Boressigsäureanhydrid in der Kälte blauviolett, in der Wärme blaustichig rot. Der Diboressigester ist inzwischen mit unserem Einverständnis auch von Herrn Brass[1]) dargestellt und beschrieben worden. Hinzuzufügen ist nur, daß die Essigsäureanhydridlösung eine prächtig rote Fluorescenz zeigt und zwei scharfe Absorptionsstreifen bei etwa 545 und 590 $\mu\mu$.

1,5-Dioxy-4,8-diamino-anthrachinon löst sich in Essigsäureanhydrid violettblau mit Fluorescenz; mit Boressigsäureanhydrid in der Kälte und Wärme schlägt die Farbe nach grünblau um. Der Diborester bildet braune glänzende Prismen, die aus borhaltigem Essigsäureanhydrid umkrystallisiert werden können.

0,2479 g Subst.: 0,1418 g Rückst., 16,41 + 8,06 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{26}H_{24}O_{14}N_2B_2$ Ber. 0,1438 g 16,26 + 8,13 ccm.

Das bei der Hydrolyse mit Wasser erhaltene Produkt, Diacetyl-diamino-anthrarufin löst sich in Chloroform mit carminroter Farbe, Schmelzp. über 270°. Die Acetylbestimmung, ausgeführt durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Titration der abdestillierten Essigsäure ergab:

0,4350 g Subst.: 24,31 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{14}H_6O_4(NHCOCH_3)_2$ Ber. 24,57 ccm.

Daß die Acetylgruppen nicht am Sauerstoff, sondern am Stickstoff sitzen, ergibt sich daraus, daß beim Ausschütteln der Chloroformlösung mit verdünnter Kalilauge die gesamte Substanz in die wäßrige Lösung übergeht.

[1]) B. 58, 755 (1925).

Digitized by Google

Pyroboracetat und Oxyxanthone (K. Sagstetter).

1-Oxyxanthon, dargestellt nach Michael[1]), löst sich in Essigsäureanhydrid hellgelb, mit Boressigsäureanhydrid tiefgelb, der Borester, Formel XI, bildet schöne tiefgelbe Tafeln.

0,2773 g Subst.: 0,1709 g Rückst., 16,27 + 8,06 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{17}H_{13}O_7B$ Ber. 0,1729 g 16,31 + 8,15 ccm.

2-Oxyxanthon löst sich in Essigsäureanhydrid farblos und wird durch Boracetat nicht gefärbt, *4-Oxyxanthon* verhält sich ebenso.

Bei der Darstellung desselben nach Ullmann und Zlokasoff[2]) erhielten wir nicht, wie diese Autoren angeben, direkt das freie Oxyxanthon, sondern dessen Methyläther, den wir durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Xylollösung auf 100—145° verseiften. Den Schmelzpunkt des Acetylderivates fanden wir bei 145°, Kostanecki und Rutishauser[3]), die denselben aus einem wohl nicht ganz reinen 4-Oxyxanthon (Schmelzp. 224° statt 241°) herstellten, geben den Schmelzp. 137—138° an.

1,8-Dioxyxanthon wurde nach Baeyer[4]) dargestellt; die Verseifung des Tetramethoxybenzophenons kann statt mit Aluminiumbromid auch mit Aluminiumchlorid in Xylollösung bei von 70—155° steigender Temperatur ausgeführt werden. Die Farbe in Essigsäureanhydrid ist hellgelb; mit Boracetat wird sie citronengelb. Der Borester — *Monoacetyl-1,8-dioxyxanthon-mono-Boressigester*, Formel XII, — krystallisiert beim Erkalten in kleinen langgestreckten citronengelben Prismen aus. Er wird nur langsam hydrolysiert, bei längerem Kochen mit Wasser wird nicht nur die Borsäure, sondern es werden auch die Acetylgruppen abgespalten und das 1,8-Dioxyxanthon regeneriert.

0,1207 g Subst.: 0,0675 g Rückst., 9,02 + 3,0 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{19}H_9O_{15}B$ Ber. 0,0692 g 9,1 + 3,3 ccm.

Pyroboracetat und Oxy- und Amino-phenanthrenchinone (J. Hetzer).

2-Oxy-phenanthrenchinon. Die Lösung in Essigsäureanhydrid ist rotbraun. Sie wird beim Kochen durch Acetylierung orange; mit Boracetat ebenso, mit Wasser erhält man die Acetylverbindung vom Schmelzp. 215°.

---

[1]) Am. 5, 89 (1883).
[2]) B. 38, 2118 (1905).
[3]) B. 25, 1649 (1892).
[4]) A. 372, 130 (1910).

Digitized by Google

2-Aminophenanthrenchinon, löst sich in Essigsäureanhydrid braunrot, beim Erwärmen durch Acetylierung orange. Mit Boressigsäureanhydrid keine Veränderung, man erhält keinen Borsäureester, sondern die Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 315°.

3-Oxyphenanthrenchinon, Farbe in Essigsäureanhydrid in Kälte und Wärme mit oder ohne Boressigsäureanhydrid rein gelb, beim Erwärmen erhält man die Acetylverbindung Schmelzpunkt 199—200°.

4-Aminophenanthrenchinon, Farbe in kaltem Essigsäureanhydrid mit oder ohne Boressigsäureanhydrid braunrot, beim Erhitzen Aufhellung unter Bildung des Acetylderivates, Schmelzpunkt 195°.

3-Oxy-2-aminophenanthrenchinon. Herr Prof. Brass stellte uns freundlichst Phenanthrenchinon-2-azid zur Verfügung, das nach seinen Angaben mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Das Präparat wurde von der Hauptmenge des beigemengten 2-Aminophenanthrenchinons getrennt, mit Boracetat geprüft; es ergab sich, daß dies die Farbe in Essigsäureanhydrid nicht verändert, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die 1-Stellung unbesetzt ist.

1,4-Dioxyphenanthrenchinon[1]), Lösung in der Kälte violett, mit Boracetat blaugrün, bei gelindem Erwärmen grünbraun; ein Borester krystallisiert aus, der bei der Hydrolyse nicht das unveränderte Ausgangsmaterial gibt, sondern das Monoacetylderivat, das wegen Materialmangels nicht näher untersucht wurde.

1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon[1]), löst sich in der Kälte zuerst blau, beim Stehen durch Acetylieren rot bis rotbraun, die frisch bereitete Lösung wird mit Boressigsäureanhydrid versetzt dunkelgrün, beim Erwärmen grünschwarz; dunkle Krystalle des Boresters scheiden sich aus, sie geben bei der Hydrolyse das N-Monoacetylderivat.

0,1660 g Subst.: 0,1141 g Rückst., 7,9 + 3,6 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{20}H_{16}O_8NB$ Ber. 0,1171 g 8,0 + 4,0 ccm.

Alizaringelb A (2,3,4-Trioxybenzophenon. Das technische Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus 10 Teilen Benzol

[1]) Präparat des Herrn Prof. Brass.

Digitized by Google

unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Versetzt man die Lösung in Essigsäureanhydrid in der Kälte mit Boracetatlösung, so erhält man einen voluminösen orangeroten borhaltigen Niederschlag, der schwer zu filtrieren und sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und deshalb nicht analysiert werden konnte; es ist jedenfalls der *1-Monoborsäureester* des Trioxybenzophenons. Läßt man ihn mit der Lösung einige Zeit stehen oder erwärmt kurz, so bekommt man eine klare gelbe Lösung, die den Borester der *3,4-Diacetylverbindung* enthält, der leicht löslich ist und nicht isoliert wurde. Zersetzt man die Lösung mit Wasser, so fällt das 3,4-Diacetylderivat des Trioxybenzophenons aus. Man reinigt es durch Krystallisieren aus verdünntem Alkohol und verdünntem Aceton. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 119°, die mit Boracetat wieder die Farbvertiefung nach gelb geben. Mit dem Triacetat, das bei 117° schmilzt, gibt die Substanz starke Schmelzpunktsdepression.

Acetylbestimmung: 0,1768 g Subst.: 11,4 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$; ber. 11,26 ccm.

Pyroboracetat und Acetonaphtole (H. Bernzott).

2-Aceto-1-naphtol-boressigester. Gibt man zu einer Lösung von 2 g 2-Aceto-1-naphtol[1]) in 60 ccm Essigsäureanhydrid 2 g Boracetat, so färbt sich die ursprünglich farblose Lösung gelb; läßt man 1—2 Tage stehen, so wird die Farbe schließlich braunrot und zeigt intensiv grüne Fluorescenz: der Borester krystallisiert in honiggelben stark glänzenden grün fluorescierenden Prismen aus.

0,3710 g Subst.: 0,2174 g Rückst., 23,42 + 11,80 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{16}H_{15}O_6B$ Ber. 0,2198 g 23,61 + 11,80 ccm.

1-Aceto-2-naphtol-boressigester. Die schwachgelbe Farbe von 1-Aceto-2-naphtol[2]) in Essigsäureanhydrid wird mit Boressigsäureanhydrid orangerot; aus der gelinde erwärmten Lösung krystallisiert der Borester in kleinen orangegelben abgestumpften Oktaedern.

0,6994 g Subst.: 0,4082 g Rückst., 44,63 + 21,93 ccm $Ba(OH_2$.

$C_{16}H_{15}O_6B$ Ber. 0,4144 g 44,56 + 22,28 ccm.

---

[1]) 2-Aceto-1-naphtol, 4-Aceto-1-naphtol, 2,4-Diaceto-1-naphtol, 3-Aceto-2-naphtol: Witt u. Braun, B. 47, 3226 (1914).

[2]) Fries, B. 54, 709 (1921).

Digitized by Google

3-Aceto-2-naphtol-boressigester. Die Farbe wird orange, der Borester krystallisiert in derben orangen Krystallen.

0,2808 g Subst.: 0,1615 g Rückst., 17,67 + 9,09 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{16}H_{15}O_6B$ Ber. 0,1665 g 17,89 + 8,94 ccm.

2-Benzo-1-naphtol-boressigester.[1]) Die Farbe wird orangerot, der Borester krystallisiert in hellorangen stark glänzenden Prismen.

0,2740 g Subst.: 0,1806 g Rückst., 14,7 + 7,22 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{21}H_{17}O_6B$ Ber. 0,1808 g 14,58 + 7,3 ccm.

2,4-Diaceto-1-naphtol-boressigester. Der Borester krystallisiert aus der sich tiefgelb bis rotbraun färbenden Lösung in großen Tafeln von schmutziggelber Farbe.

0,2087 g Subst.: 0,1338 g Rückst., 11,74 + 5,67 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{16}H_{17}O_7B$ Ber.: 0,1337 g 11,73 + 5,86 ccm.

2-Aceto-1-8-dioxynaphtalin-1-boressigester. Zu einer Lösung von 0,5 g Boracetat in 2,5 ccm Essigsäureanhydrid gibt man 0,5 g feingepulvertes *2-Aceto-1-8-dioxynaphtalin*[2]) und erwärmt kurz nicht über 45–50°, worauf das Keton mit rotbrauner Farbe in Lösung geht. Die mit Essigsäureanhydrid verdünnte Lösung zeigt gelbe Fluorescenz. In der Kältemischung krystallisiert der Borester in ziegelroten Würfeln aus.

Die Analysenresultate wurden in diesem Falle dadurch beeinträchtigt, daß bei der Hydrolyse etwas Aceto-dioxynaphtalin in Lösung bleibt, vermutlich als Borsäurekomplex; dadurch wird die Stärke der Borsäure entsprechend vergrößert, so daß diese teilweise mit der Essigsäure mittitriert wird.

0,1634 g Subst.: 0,0965 g Rückst., 10,64 + 4,26 ccm $Ba(OH)_2$.

$C_{16}H_{15}O_7B$ Ber. 0,100 g 9,90 + 4,95 ccm.

Läßt man die Boresterlösung stehen, so verändert sich die Farbe der Lösung, nach einigen Tagen ist sie intensiv grünbraun, bei Verdünnung mit Essigsäureanhydrid zeigt sie sehr starke grüne Fluorescenz. Durch Hydrolyse des gebildeten Boresters wurde das 8-Acetyl-2-Aceto-1-8-dioxynaphtalin $C_{10}H_5.COCH_3^2.OH^1.OCOCH_3^8$ erhalten. Dies bildet aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, blaßgrünliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168—169°.

---

[1]) Edminson u. Hilditsch, Soc. 97, 226 (1910).

[2]) Lange, D.R.P. 126199, Frdl. VI, 452.

Digitized by Google

0,1740 g Subst.: 0,4378 g CO_2, 0,0775 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_6$	Ber. C 68,82	H 4,96
	Gef. „ 68,64	„ 4,99.

Da Lange in der Patentschrift für eine als Diacetylverbindung des 2-Aceto-1,8-dioxynaphtalin registrierte Verbindung eben diesen Schmelzpunkt 168—169° angibt, wurde zur Klarstellung die Acetylierung nachgearbeitet. Acetyliert man mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, indem man bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen läßt, in Wasser gießt und aus Benzol umkrystallisiert, so erhält man die Diacetylverbindung in farblosen, rautenförmigen Krystallen mit schwachem Stich ins Grün, sie schmilzt bei 146°.

0,1790 g Subst.: 0,4390 g CO_2, 0,0785 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_6$	Ber. C 67,13	H 4,90
	Gef. „ 66,91	„ 4,91.

Acetyliert man aber bei 0° — 3 g Aceto-dioxynaphtalin, 20 ccm Essigsäureanhydrid, 1 Tropfen konz. Schwefelsäure —, so krystallisiert nach einiger Zeit ein Teil der Substanz (1,2 g) als Monoacetylverbindung vom Schmelzp. 168—169° aus, die Mutterlauge enthält Diacetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bleibt die Acetylierung bei der Monoacetylverbindung stehen. Daß in ihr das Hydroxyl in 8-, nicht das in 1- acetyliert ist, ergibt sich daraus, daß die farblose Lösung in Essigsäureanhydrid durch Boracetat sofort gelb gefärbt wird unter Bildung des Boresters, die isomere Acetylverbindung wäre zu dieser Reaktion nicht befähigt. Die der C:O.CH_3-Gruppe benachbarte Hydroxylgruppe ist also relativ schwer acetylierbar.

2-Aceto-8-acetyl-1,8-dioxynaphtalin-boressigester. Zu einer Lösung von 0,5 g Pyroboracetat in 5 ccm Essigsäureanhydrid gibt man 0,5 g der Monoacetylverbindung; aus der intensiv gefärbten, durch prächtig grüne Fluorescenz ausgezeichneten Lösung krystallisiert langsam der Borester in stark glänzenden Blättchen von schillernd grüngelber Farbe aus.

0,1995 g Subst.: 0,1290 g Rückst., 10,51 + 5,29 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{18}H_{17}O_8B$	Ber. 0,1309 g	10,73 + 5,36 ccm.

Denselben Borester erhält man übrigens auch aus der Diacetylverbindung des 2-Aceto-1,8-dioxynaphtalins, indem die Borsäure eine Acetylgruppe hinausdrängt. Die Eignung des Boracetats zum Nachweis für *freie* Hydroxylgruppen neben C:O-Gruppen wird dadurch aber nicht beeinträchtigt; während nämlich die Farbreaktion bei freien Hydroxylgruppen sofort auftritt, braucht die Reaktion erheblich lange Zeit, wenn die Acetylgruppe eliminiert werden muß.

Digitized by Google

Pyroboracetat und 8-Oxychinolin (Dr. C. Bamberger).

Zunächst sind die Angaben, welche Zd. H. Skraup[1]) über die Acetylverbindung des *8-Oxychinolins* gemacht hat, zu ergänzen. Skraup stellte dieselbe dar durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat und beschreibt sie als bei etwa 280° siedendes farbloses Öl, das weder bei langem Stehen, noch in der Kältemischung erstarrt. Wir beobachteten, daß das 8-Oxychinolin schon beim Erwärmen mit der etwa 6 fachen Menge Essigsäureanhydrid — ohne Natriumacetat — auf dem Wasserbad in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde acetyliert wird. Versetzt man mit wenig Eiswasser, so scheiden sich, nachdem das überschüssige Anhydrid hydrolysiert ist, zuweilen auch erst nach der Neutralisation der Säure mit Natriumcarbonat, schöne weiße rhombische Krystalle aus, die mittels der Trichterzentrifuge abgeschleudert, beim Stehen in Phosphorpentoxyd-exsiccator bald zu einem Öl zerfließen. Dieses Öl, das nichts anderes ist als das Acetyl-oxychinolin, gibt mit Wasser wieder die rhombischen Krystalle zurück. Diese sind ein *Hydrat* der Acetylverbindung, die Zahl der aufgenommenen Wassermoleküle konnte nicht bestimmt werden, da sich die Krystalle nicht genügend trocken zentrifugieren ließen. Das wasserfreie Öl und auch das Hydrat lösen sich in Eisessig oder 50-proc. Essigsäure bei 30° spielend auf, beim Abkühlen auf 0° fallen in reichlicher Menge krystallisierte farblose Blättchen aus von quadratischer Grundform, die eine Eisessigverbindung des Acetyl-oxychinolins sind. Diese Krystalle, die sich aus 50-proc. Essigsäure gut umkrystallisieren lassen, kann man sehr gut trocken abzentrifugieren, so daß eine genügend genaue Analyse möglich war. Sie zeigte, daß die Verbindung aus einem Molekül Acetylverbindung und einem Molekül Eisessig bestand. Sie schmilzt bei 59—60°. Im Exsiccator verliert sie den Eisessig und zerfließt zu demselben Öl, das man auch aus dem Hydrat erhält; dieser Übergang ist erheblich langsamer als die Wasserabgabe aus dem Hydrat. In warmem Wasser löst sich die Eisessigverbindung spielend auf, nach wenigen Sekunden scheidet sich aus der Lösung das Hydrat ab, zuweilen zuerst als Öltropfen, die aldann krystallisieren. Das ölige wasser- und eisessigfreie Acetyl-oxychinolin erstarrte gelegentlich im Exsiccator zu einer Krystallmasse, die sich aus Petroläther umkrystallisieren ließ. Der Schmelzpunkt liegt bei 55,5—56,5°. Nachdem einmal die ersten Krystalle erhalten waren, konnte man durch Impfen das ölige Acetylderivat sofort zur Krystallisation bringen.

4,759 mg Subst.: 0,330 ccm N_2 (26°, 754 mm) = 7,70 Proc. N.

Acetylbestimmung, durch Verseifen mit überschüssiger Kalilauge und Rücktitration; als Indikator wurde α-Naphtolphtalein benutzt, nachdem festgestellt war, daß das freie Oxychinolin mit diesem Indikator schon mit einem Tropfen $^n/_{10}$-Baryt umschlägt.

0,0500 g Subst.: 2,32 ccm $^n/_{10}$-KOH.

$C_{11}H_9O_2N$ Ber. N 7,5 2,6 ccm KOH.

---

[1]) M. 3, 540 (1883).

Digitized by Google

Analyse der Eisessigverbindung durch rasche Titration der freien Essigsäure in alkoholischer Lösung in der Kälte:

0,7936 g Subst.: 32,2 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{11}H_9O_2N.C_2H_4O_2$ Ber. 32,0 ccm.

Pyrobor-acetat und Oxycarbonsäuren (O. Rebmann und Dr. R. Schweizer).

Mischt man äquivalente Mengen *Salicylsäure* und Pyro-boracetat, je in der 10—20fachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst, in der Kälte, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung kleiner, farbloser, glasklarer, an beiden Enden zugespitzter Prismen. Führt man die Reaktion in gelinder Wärme aus, so setzt die Krystallisation alsbald ein. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man wäscht die Substanz auf der Glasfilternutsche mit Essigsäureanhydrid und dann aus einem aufgesetzten Tropftrichter unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt mehrmals mit trocknem Äther. Der Äther haftet an den feinen Kryställchen ziemlich fest, er ist auf der Trichterzentrifuge nicht zu entfernen und entweicht auch im Exsiccator langsam; bei längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure kommt man wegen der Zersetzlichkeit der Substanz zu keiner Gewichtskonstanz, besser über Phosphorpentoxyd, wenn man beim Öffnen nur über P_2O_5 getrocknete Luft einläßt. Da die Verbrennung solcher borhaltigen Substanzen keine zuverlässigen Werte gibt, haben wir eine Titrationsmethode ausgearbeitet. Die bei den vorher beschriebenen Borestern angewandte Methode ist wegen der Löslichkeit der Salicylsäure nicht verwendbar.

Titriert man eine wäßrige Lösung, welche Borsäure, Salicylsäure und Essigsäure nebeneinander enthält, unter Zusatz von Mannit mit Phenolphtalein als Indikator, so findet man zunächst viel zu niedrige Werte. Die rote Phenolphtaleinfarbe verblaßt beim Stehen langsam und man muß immer und immer wieder Lauge zugeben, um schließlich zum richtigen Endpunkt zu gelangen. Diese Erscheinung rührt davon her, daß sich ein Salz der komplexen Bor-salicylsäure bildet, das langsam gespalten wird. Man kann die Schwierigkeit leicht umgehen, indem man mit überschüssiger Barytlauge $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann in der Kälte zurücktitriert.

Sodann kann man in einem zweiten Teil die Summe der Salicylsäure und Essigsäure ohne die viel schwächere Borsäure titrieren, wenn man ohne Mannit arbeitet. Wie ein Vorversuch ergab, empfiehlt es sich, statt des Neutralrot, das sich bei der Titration von Borsäure neben Essigsäure allein

Digitized by Google

bewährt, einen Indikator zu wählen, der bei einer etwas größeren H-Ionenkonzentration umschlägt, nämlich *Dibrom-thymol-sulfon-phtalein* (Thymolblau).[1]) Der Umschlag ist, wie theoretisch zu erwarten, nicht völlig scharf, doch ausreichend. Auch bei dieser Titration muß man die Bor-salicylsäure durch Erwärmen mit überschüssiger Lauge hydrolysieren und dann zurücktitrieren. Durch diese zwei Titrationen ergab sich das Verhältnis (Essigsäure + Salicylsäure) : (Essigsäure + Salicylsäure + Borsäure) = 2 : 3. Schon daraus ist zu ersehen, daß die drei Säuren im Verhältnis gleicher Moleküle vorliegen. Dies wurde bestätigt durch eine Sonderbestimmung der Salicylsäure durch Abdampfen der Borsäure und Essigsäure mit Methylalkohol und Wägung des Rückstandes.

Die Gesamtitration, die genaueste dieser Methoden, gab je nach der Vorbereitung der Substanz Werte, die auf das Salicyl-bor-acetat (Formel f. S. 107) oder auf das Salicyl-pyro-boracetat $(C_7H_5O_3)(CH_3CO_2)_2B_2O$ stimmten, oder auf dazwischen liegende Werte, so daß die Formel noch nicht als endgültig sicher gestellt gelten kann. Das Molekularverhältnis der drei Säuren 1 : 1 : 1 ist jedoch zweifellos.

Gesamttitration: 0,5919 g Subst. ($1^1/_2$ Stunden im Vakuum über H_2SO_4): 41,53 ccm $^n/_5$ $Ba(OH)_2$, ber. I 43,12, II 41,31. — 0,3747 g Subst. (12 Stunden über P_2O_5): 54,62 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$; ber. I 54,59, II 52,30.

Salicylsäure + Essigsäure: 0,3162 g Subst.: 30,86 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$; ber. I 30,71, II 29,42.

Salicylsäure: 0,3570 g Subst.: 0,5516 g Salicylsäure = 64,36 Proc.; ber. I 67,04, II 64,26.

Das *Salicyl-bor-acetat* ist in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid erleidet es eine komplizierte Zersetzung, wobei die Lösung sich gelb, dann braun färbt.

Beim Erwärmen mit Eisessig, der eine kleine Menge Wasser enthält, verändern die Krystalle ihre Form, sie wandeln sich in kleine rhombische Krystalle um, die sich in Krusten ansetzen. Die neue Substanz, abgesaugt und mit Äther gewaschen und getrocknet, enthält keine Essigsäure mehr, sie zerfällt mit Wasser in Salicylsäure und Borsäure. In Methylalkohol, der das Ausgangsmaterial erst nach einigem Kochen löst, löst sie sich

[1]) Salicylsäure allein neben Borsäure läßt sich sehr scharf mit dem bei noch größerer H-Ionenkonzentration umschlagenden Methylrot titrieren. Während man die Titration mit Neutralrot und darauf folgendem Phtalein in einem Versuch ausführen kann, muß man bei Verwendung von Methylrot oder Thymolblau zwei Einzeltitrationen machen, da die alkalische Farbe dieser Indikatoren die Phtaleinfarbe verdeckt.

Digitized by Google

leicht und augenblicklich, mit Wasser fällt Salicylsäure aus. In Äther, Benzol, Chloroform, auch in Essigsäureanhydrid ist sie schwer löslich. Beim Erhitzen wird sie gelb und zersetzt sich ohne bestimmten Schmelzpunkt. Die Analyse ergab, daß sie aus 2 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. Borsäure — 2 Mol. Wasser zusammengesetzt ist, es ist also die *Bor-di-salicylsäure*, deren Salze längst bekannt sind.

Gesamttitration: 0,2962 g Subst.: 30,86 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$. — 0,1618 g Subst.: 17,02 ccm. $C_{14}H_9O_6B$ ber. 31,30 bzw. 17,10 ccm.

Titration der Salicylsäure: 0,2766 g Subst.: 19,78 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$; ber. 19,50 ccm.

Besonders schön bekommt man die freie Bor-di-salicylsäure, aus Salicylsäure und Pyroboracetat in Äther oder Benzollösung. Zu diesem Zwecke schüttelt man eine Lösung von 6 g Salicylsäure (Überschuß) in 250 ccm wasserfreiem Äther mit 2 g Pyrobor-acetat. Dabei löst sich das letztere, das an sich in Äther fast unlöslich ist, in etwa 10 Minuten fast völlig auf und alsbald beginnen Krystalle auszufallen. In diesem Moment filtriert man rasch ab und läßt die Krystallisation beenden. Man erhält rhombische Blättchen, die zum Teil zu Rosetten vereinigt sind. Man saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet im Exsiccator über P_2O_5. Ebenso bekommt man aus Benzol — auf 1 g Salicylsäure 15 ccm Benzol — die Bor-di-salicylsäure in schönen Krystallen. Diese enthalten Krystallbenzol, das im Exsiccator rasch entweicht.

Gesamttitration: 0,3737 g Subst.: 39,48 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$. — 0,3534 g Subst.: 37,35 ccm; ber. 39,46 und 37,31 ccm.

Titration der Salicylsäure: 0,4402 g Subst.: 30,41 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$. — 0,4214 g Subst.: 29,40 ccm; ber. 30,99 und 29,66 ccm.

Pyroboracetat und m- und p-Oxybenzoesäure.

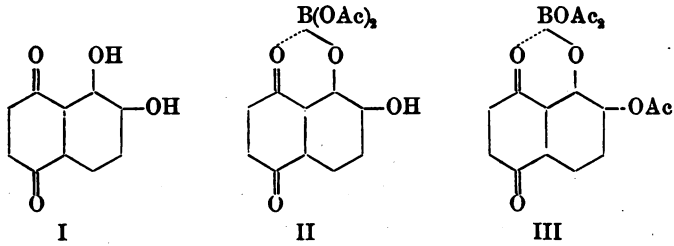
Auch bei langem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung der beiden Substanzen in Essigsäureanhydrid fällt nichts aus. Gießt man dann in Wasser, so erhält man nach der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids Krystalle der Acetylverbindungen der beiden Säuren, die aus Chloroform umkrystallisiert bei 127 bzw. 185° schmelzen.

Digitized by Google

II. Die Konstitution des Naphtazarins;

von *Otto Dimroth* und *Fritz Ruck.*

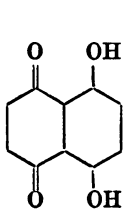
Wie in der vorhergehenden Mitteilung ausgeführt wurde, geben *o-Oxyketone* und *o-Oxychinone* mit Boressigsäureanhydrid allgemein unter Farbvertiefung innerkomplexe Borsäureester. Dem entspricht das Verhalten des *2-Oxy-1,4-naphtochinons* und des *5-Oxy-1,4-naphtochinons* (Juglon), deren Farbe in Essigsäureanhydrid mit diesem Reagens von Blaßgelb nach Orange, bzw. von Braungelb nach Rot umschlägt. Von Interesse war das Verhalten des *Naphtazarins*, das als Analogon des *Alizarins* betrachtet wird, daher auch seinen Namen hat und unter dem Namen Alizarinschwarz seit mehr als 30 Jahren in großer Menge für Chrombeize als schwarzer Beizenfarbstoff verwendet wird. Nach der unbestritten allgemein angenommenen Konstitutionsformel als *1,2-Dioxy-5,8-naphtochinon* I sollte das Naphtazarin genau wie das Alizarin mit Boressigsäureanhydrid zunächst einen Monoborsäureester II geben, der dann beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid zu III acetyliert würde.



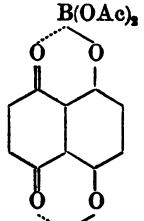
Fügt man zu einer Lösung von Naphtazarin in Essigsäureanhydrid Boracetatlösung, so schlägt die ursprünglich orangerote Farbe sofort nach Blaurot um, wobei ganz intensive rotgelbe Fluorescenz auftritt. Beim Erkalten krystallisieren dann schöne ziegelrote Prismen aus, und wir waren sehr überrascht, als die Analyse nicht auf die Formel eines Monoborsäureesters, sondern auf die eines Diborsäureesters $C_{10}H_4O_2(OB(OCOCH_3)_2)_2$ stimmte. Das entspricht nicht dem Verhalten des *Alizarins*, sondern dem des *Chinizarins* und kann nur gedeutet werden, wenn das Naphtazarin nicht das 1,2-Dioxy-5,8-Naphtochinon,

Digitized by Google

sondern das 1,4-Dioxy-5,8-dioxynaphtochinon IV ist, das dann den Borsäureester V geben muß. Als wir daraufhin in der



IV



V

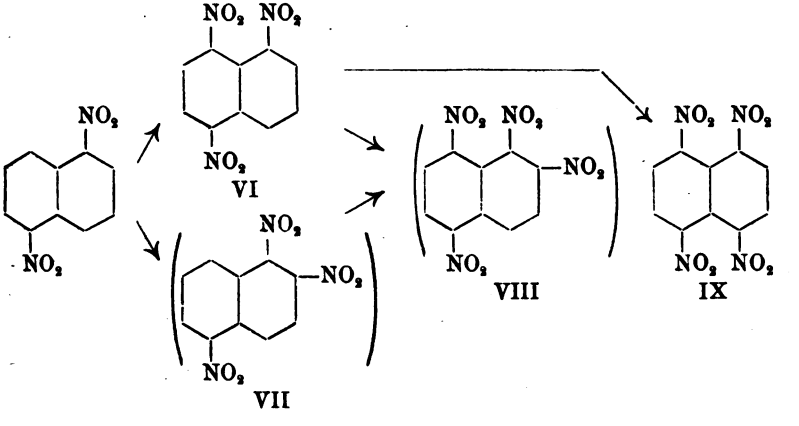
Literatur suchten, welche Beweisgründe für die bisher angenommene Naphtazarinformel vorliegen, ergab sich folgendes: Das 1861 von Roussin entdeckte aus Dinitronaphtalin dargestellte Naphtazarin wurde zuerst von C. Liebermann[1]) näher untersucht. Er stellte fest, daß es bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin gibt, die Eigenschaften eines Chinons hat, also ein Dioxynaphtochinon ist. Bei der Oxydationsspaltung entsteht nur Oxalsäure, keine Phtalsäure, es müssen also die beiden Hydroxylgruppen einem anderen Kern angehören als die Chinonsauerstoffe. Die Ähnlichkeit mit dem Alizarin führte ihn zu dem Schluß, daß das Naphtazarin, wie der schon von Kopp „glücklich gewählte Name" *Naphtazarin* ausdrücke, das Naphtalin-analogon des Alizarins sei. Nachdem Schunck und Marchlewski[2]) durch Darstellung eines Dioxims bestätigt hatten, daß es ein Diketon ist, zeigten Zincke und Schmidt[3]) mittels einer hier nicht näher zu wiederholenden Beweisführung, daß das Naphtazarin mit Sicherheit ein Abkömmling des p- und nicht des o-Naphtochinons ist. Damit galt ihm der Konstitutionsbeweis für das Naphtazarin als erledigt, denn daß die zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zueinander stünden, galt damals wegen der Fähigkeit zur Beizenfärbung[4]) ohne weiteres als zweifellos. Dies letztere Argument ist heute nicht mehr stichhaltig, da man weiß, daß viele Stoffe die Fähigkeit zur Beizenfärbung haben, die dieser Bedingung nicht genügen.

---

[1]) B. 3, 905 (1870); A. 162, 328 (1872); B. 28, 1455 (1895).
[2]) B. 27, 3462 (1894). [3]) A. 286, 27 (1895).
[4]) Färberegel von Liebermann u. Kostanecki, A. 240, 245 (1887).

Digitized by Google

Einen Konstitutionsbeweis für das Naphtazarin, der sich nicht auf die Liebermann-Kostaneckische Färberegel stützt, glaubte Will[1]) erbracht zu haben; er konnte das Naphtazarin aus dem δ-Tetra-nitro-naphtalin durch Reduktion und Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl und Oxydation erhalten. Diesem δ-Tetra-nitro-naphtalin schrieb er die Konstitutionsformel VIII zu und zwar deshalb, weil er es durch Weiternitrieren zweier verschiedener Tri-nitro-naphtaline VI (γ) und VII (δ) erhielt, die ihrerseits aus dem 1,5-Di-nitro-naphtalin durch Nitrieren unter verschiedenen Versuchsbedingungen entstanden waren.



Wenn aber, wie wir behaupten, das Naphtazarin das 1,4-Dioxy-5,8-naphtochinon ist, muß dem δ-Tetra-nitro-naphtalin die Formel IX zukommen und es kann nur ein einziges Tri-nitro-naphtalin (1,4,5 = 1,5,8) VI zur Muttersubstanz haben. Die sorgfältige Nachprüfung von Wills Arbeit ergab, daß sein vermeintliches 1,2,5-Tri-nitro-naphtalin VII nicht existiert, es ist aus der Literatur zu streichen. Was er dafür ansah, war ein schwer trennbares Gemenge mehrerer Stoffe, unter denen sich auch das 1,5,8-Tri-nitro-naphtalin befindet. Nur dieser Bestandteil des Willschen Gemenges ist es, der beim Weiternitrieren die Bildung des δ-Tetra-naphtalins verursacht. Damit fällt die Beweisführung Wills zusammen; das δ-Tetra-nitro-naphtalin entsteht nicht aus zwei verschiedenen Tri-nitro-naphtalinen,

[1]) B. 28, 2234 (1895).

Digitized by Google

sondern nur aus einem einzigen, die Nitrogruppen stehen in der Stellung 1,4,5,8.

Für die neue Konstitutionsformel des Naphtazarins spricht auch in entschiedener Weise die Vergleichung der *Absorptionsspektren.* Zwar hatten R. Meyer und O. Fischer[1]) das Absorptionsspektrum des Naphtazarins mit dem verschiedener Oxyanthrachinone in alkalischer Lösung — mit überschüssigem Alkali — verglichen und daraus geschlossen, daß das Spektrum des Naphtazarins dem des Alizarins gleiche, doch zeigen die Spektren der Alkalisalze des Alizarins, Chinizarins und Naphtazarins keine so weitgehenden Verschiedenheiten, daß man daraus bindende Schlüsse ziehen könnte. Die Absorptionsspektren in konzentrierter Schwefelsäure, die von denselben Forschern beschrieben werden, sind charakteristischer und in diesem Lösungsmittel gleicht das Naphtazarin durchaus dem Chinizarin — die Hauptstreifen im sichtbaren Spektrum bei 550 und 510 $\mu\mu$ fallen nahezu zusammen, nur ist die Absorptionsbande des Naphtazarins verwaschener; das Absorptionsspektrum des Alizarins ist von ganz anderer Art. Aber noch stärker von der Stellung der Hydroxylgruppe abhängig sind Farbe und Spektrum, die man erhält, wenn man diese Oxychinone mit einer Lösung von Boracetat in Essigsäureanhydrid kurz erwärmt, denn dadurch werden die dem Carbonyl benachbarten Hydroxylgruppen durch die innerkomplexe Boresterbildung festgelegt, die β-ständigen Hydroxylgruppen aber acetyliert.

Die Lösung von *1-Oxyanthrachinon* in Boracetatlösung ist orange und zeigt im sichtbaren Spektrum eine allgemeine Absorption vom violetten Ende aus, die Lösung des *2-Oxyanthrachinons*, in der Kälte blaßgelb, wird beim Erwärmen fast farblos. Die Lösungen von *Alizarin*, in der Kälte bräunlichrot, wird beim Erwärmen orange mit allgemeiner Absorption vom violett aus. Sie gleicht völlig dem 1-Oxyanthrachinon. Beide zeigen deutlich sichtbare, doch keineswegs brillante Fluorescenz, dagegen ist die Lösung von *Chinizarin* rosenrot mit prächtig gelber Fluorescenz, hat zwei scharfe Hauptstreifen, die bei etwa 520 und 560 $\mu\mu$ liegen.[2])

[1]) B. **46**, 85 (1913).

[2]) Wir haben vorläufig die Spektren nur im sichtbaren Licht mit einem Handspektroskop mit Wellenlängenteilung untersucht, was für den vorliegenden Zweck völlig ausreicht.

Digitized by Google

Diese zwei sehr charakteristischen Absorptionsstreifen finden sich mit kleiner Verschiebung bei allen Chinizarinabkömmlingen wieder, bei Purpurin, 1,4,6-Trioxy-anthrachinon, 1,2,4,6- und 1,2,4,7-Tetraoxy-anthrachinon. Sie sind jedenfalls charakteristisch für den Doppelboresterring des Chinizarins. Auch der in anderer Weise angegliederte Doppelring im Anthrarufin (1,5-Dioxyanthrachinon) hat zwei scharfe Banden, sie liegen bei 570 und 527 $\mu\mu$, die Farbe ist blaurot mit prächtiger Fluorescenz. Das dem 1-Oxyanthrachinon analog gebaute Juglon zeigt in Boressiganhydridlösung gleich jenem keine Banden, sondern allgemeine Absorption vom Violett aus. Die Farbe der Lösung ist rotbraun. Die orangerote Lösung des Naphtazarins in Essigsäureanhydrid wird durch Boracetat blaurot wie alkalische Phenolphtaleinlösung, mit prächtiger Fluorescenz, sie ändert sich beim Erwärmen so wenig wie die Chinizarinlösung, ihr Spektrum hat zwei scharfe Streifen bei etwa 535 und 580 $\mu\mu$. Es ist also ganz derselbe Charakter wie beim Chinizarin, grundverschieden von Farbe und Spektrum des Alizarins.

Das wahre Naphtazarin — das 1,2-Dioxy-5,8-Naphtochinon — *ist heute noch unbekannt.* Da die Orthostellung der Hydroxyle, wenn sie auch ihrer Sonderstellung beraubt ist, doch im allgemeinen für die Beizwirkung als günstiger gilt[1]) als die Chinizarinstellung, wird es von Interesse sein, dies Alizarinanalogon synthetisch herzustellen und wir werden Versuche in dieser Richtung unternehmen.

Beschreibung der Versuche.

Pyroboracetat und Naphtazarin.

Man erwärmt 0,5 g durch Sublimation gereinigtes und fein zerriebenes Naphtazarin[2]) und die gleiche Gewichtsmenge Pyroboracetat mit 100 ccm Essigsäureanhydrid auf 50—60° einige Minuten bis zur Lösung; beim Erkalten scheiden sich aus der tiefblauroten Lösung ziegelrote Prismen mit grünlichem Metallglanz ab, die unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt mit

---

[1]) Georgievics, M. 32, 329 (1911).

[2]) Der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir bestens für die freundliche Überlassung von Naphtazarin.

Digitized by Google

Essigsäureanhydrid und absolutem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator kurz getrocknet werden.

Da die trockene Verbrennung bei diesen Borsäureverbindungen unzuverlässige Werte gibt, wurde die Kohlenstoffbestimmung nach dem Verfahren von Messinger in der Modifikation von Fritsch[1]) ausgeführt. Die für die Analyse der Boressigester der Oxyanthrachinone ausgearbeitete Analysenmethode konnte in unserem Falle nur für die Gesamttitration — Essigsäure + Borsäure — unter Zusatz von Mannit mit Phenolphtalein als Indicator angewandt werden. Die Titration der Essigsäure mit Neutralrot wird dadurch gestört, daß das Naphtazarin in Wasser ein wenig löslich ist. Diese Löslichkeit ist nicht so groß, daß sie die Wägung des Naphtazarins beeinträchtigt, wohl aber den Farbenumschlag des Neutralrot. Es wurde deshalb die Borsäure in einer besonderen Probe bestimmt und zwar nach dem Verfahren von Rosenbladt durch Destillation mit Methylalkohol.[2]) Da unsere Borsäureester durch Methylalkohol leicht zerlegt werden, ist es nicht nötig, der Substanz Schwefelsäure oder Phosphorsäure zuzusetzen, so daß man durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes gleichzeitig das Naphtazarin bestimmen kann. Mit der Borsäure destilliert ein Teil der Essigsäure über und wird in der vorgelegten Lauge aufgefangen. Diese wird mit Salzsäure angesäuert, Salzsäure und Essigsäure sodann mit Baryt neutralisiert (Neutralrot als Indicator) und darauf unter Zusatz von Mannit und Phenolphtalein die Borsäure titriert. Dies Verfahren gibt, wie Vorversuche erwiesen, bei sorglicher Handhabung sehr genaue Resultate. Aus der Differenz zwischen Gesamttitration und Borsäurebestimmung ergibt sich die Menge der Essigsäure.

0,2476 g Subst.: 0,4356 g CO_2.

$C_{16}H_{16}O_{12}B_2$ Ber. C 48,4 Gef. C 48,0.

0,2006 g Subst.: 0,0870 g Rückst., 26,4 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

(Gesamttitration): Ber. 0,0854 g und 26,4 ccm.

0,1648 g Subst.: 7,3 ccm (Borsäure). Ber. 7,4 ccm.

Die Trinitronaphtaline Wills.

Das 1,4,5-Trinitronaphtalin (γ) erhält man nach Beilstein und Kuhlberg[3]) durch Nitrieren von 1,5-Dinitronaphtalin mit Salpeterschwefelsäure. Wir verfuhren so, daß wir 50 g mit 500 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,45) übergossen und 800 g konz. Schwefelsäure langsam und unter Umrühren zugossen. Das Gemisch erwärmt sich auf etwa 60° und das Dinitronaphtalin geht in Lösung. Wenn man nun stehen läßt, so

[1]) A. **294**, 80 (1897).

[2]) Fr. **26**, 118 (1887); Mandelbaum, Z. a. Ch. **62**, 364 (1909).

[3]) A. **169**, 97 (1873); Aguiar, B. **5**, 903 (1872).

Digitized by Google

krystallisiert der größte Teil des entstandenen 1,4,5-Trinitronaphtalins (42 g) aus. Es wird auf der Glasfilternutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es enthält noch kleine Mengen einer schwer löslichen Substanz, von der man es durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig befreit. Beilstein und Kuhlberg geben als Schmelzp. 147°, Aguiar 154° an, wir finden ihn konstant bei 148—149°. Sehr charakteristisch und zur Erkennung wichtig ist, daß dies 1,4,5-Trinitronaphtalin aus Benzollösung bei niederer Temperatur mit Krystallbenzol krystallisiert, in schönen aus rechtwinkligen, glashellen Tafeln bestehenden Drusen, die beim Liegen an der Luft rasch verwittern. Läßt man aber aus warmer Benzollösung krystallisieren, so erhält man benzolfreie, nicht verwitternde rhombische Tafeln.

Nitriert man das 1,4,5-Trinitronaphtalin nach den Angaben von Will[1]) weiter, so erhält man nebeneinander 1,4,5,7-, (=1,3,5,8-)Tetranitronaphtalin-(γ) und δ-Tetranitronaphtalin. Sie werden nach dessen Angaben mit Aceton getrennt. Das in Aceton unlösliche δ-Tetranitronaphtalin krystallisiert man am besten aus siedendem Nitrobenzol um, es schmilzt im Thieleschen Block unter Zersetzung und deshalb sehr unscharf bei etwa 340—345°. Durch Reduktion und Behandeln des Tetraamidonaphtalins mit Natronlauge und Salzsäure erhält man daraus entsprechend den Angaben Wills[2]) Naphtazarin.

Das vermeintliche 1,2,5-Trinitronaphtalin-(δ) erhielt Will durch Nitrieren von 1,5-Dinitronaphtalin mit heißer Salpetersäure ohne Schwefelsäure neben 1,3,5-Trinitronaphtalin-(α). Will gibt an, es entstehe in etwa gleicher Menge wie die α-Verbindung, von welcher es schwer zu trennen sei. Durch 70-proc. Alkohol, in welchem es leichter löslich sei, sei es gelungen, die Substanz zu isolieren; es krystallisiere aus Alkohol in farblosen, meist baumförmig verästelten Krystallnadeln vom Schmelzp. 112—113°. Wir nitrierten nach den Angaben Wills, da es uns aber nicht gelang, mit 70-proc. Alkohol einheitliche Stoffe zu erhalten, so suchten wir nach einer besseren Trennungsmethode. Wir fanden, daß das 1,3,5-Trinitronaphtalin mit β-Naphtol eine sehr schön krystallisierte Molekülverbindung

[1]) B. 28, 376 (1895). [2]) B. 28, 2234 (1895).

Digitized by Google

gibt, während die leichter löslichen Produkte der Nitrierung diese Eigenschaft nicht haben.

Die Verbindung 1,3,5-Trinitronaphtalin-β-Naphtol enthält die Komponenten im Verhältnis gleicher Moleküle, sie wird durch Benzol, Chloroform, 90-proc. Ameisensäure oder Eisessig nicht „zersetzt“ [1]), läßt sich aus diesen Lösungsmitteln sehr gut umkrystallisieren und bildet orangerote Prismen oder Platten, die bei 146—148° schmelzen.

0,1286 g Subst.: 11,4 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{10}H_5O_6N_3.C_{10}H_8O$ Ber. N 10,3 Gef. N 10,2.

Durch Methylalkohol, in welchem das β-Naphtol leicht löslich, die Nitroverbindung schwer löslich ist, wird die Molekülverbindung zerlegt, und man erhält so das 1,3,5-Trinitronaphtalin völlig rein. Der Schmelzpunkt wird von Aguiar und Will zu 122° angegeben, wir fanden ihn konstant bei 119,5°.

Zur Trennung dieses 1,3,5-Trinitronaphtalins von den Nebenprodukten der Nitrierung verfuhren wir so, daß wir das aus der Salpetersäurelösung durch Wasser ausgefällte Substanzgemenge — 45 g — in 350 ccm Chloroform lösten und 25 g (1 Mol) β-Naphtol zugaben. Aus der siedenden Lösung krystallisieren beim Erkalten 53 g Additionsverbindung aus, entsprechend 34,3 g 1,3,5-Trinitronaphtalin. Dies ist also das Hauptprodukt der Nitrierung. Die Chloroformmutterlauge wurde auf das halbe Volumen eingedampft, ohne daß noch nennenswerte Mengen der Molekülverbindung ausfielen; die Lösung wird wiederholt mit $^n/_{10}$-Natronlauge durchgeschüttelt, um das Naphtol zu entfernen. Die Anwendung konzentrierterer Natronlauge ist zu vermeiden, da die Nitroverbindungen dadurch zersetzt werden. Aus der Chloroformlösung wurden beim Eindampfen 9 g Rückstand erhalten, welche das gesuchte δ-Trinitronaphtalin enthalten mußten. Durch Krystallisation aus 90-proc. Ameisensäure erhielt man glasklare strohfarbene Prismen, die bei 120—122° schmolzen, durchaus einheitlich aussahen und durch wiederholte Krystallisation aus diesem Lösungsmittel ihren Schmelzpunkt nicht veränderten. Diese Einheitlichkeit ist aber nur eine scheinbare; es ist ein Gemisch,

[1]) Dimroth u. Bamberger, A. 438, 71 (1924).

Digitized by Google

das sich durch bloße Unterschiede der Löslichkeit kaum trennen läßt.

Die Trennung gelang schließlich auf folgendem Wege: Die Substanz wurde mit der äquivalenten Menge β-Naphtol in heißem Benzol gelöst und ungestört erkalten lassen. Es krystallisieren einheitliche orangerote Krystalle aus, die mit der β-Naphtolverbindung des 1,3,5-Trinitronaphtalins identisch waren. Ihre Menge entsprach 1,7 g 1,3,5-Trinitronaphtalin. Die Mutterlauge war übersättigt; nur durch Übersättigung läßt sich die Trennung erzielen und wenn diese nicht gelingt, wenn also eine Probe der Krystalle unter dem Mikroskop noch Beimengung weißer Krystalle enthält, muß man ohne neues Lösungsmittel zuzugeben, den Versuch wiederholen. Beim Stehen der Mutterlauge scheiden sich weiße oder fast weiße Krystalle aus. Diese konnten durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Ameisensäure, Benzol, Waschen mit Aceton usw. schließlich in 3 Stoffe getrennt werden. Die Hauptmenge ist 1,4,5-Trinitronaphtalin vom Schmelzp. 148—149°, erkenntlich an der beim Verdunsten der Benzollösung erhältlichen leicht verwitternden Benzol-Molekülverbindung. In kleiner Menge wurde eine bei 136—137° schmelzende, aus Ameisensäure in durchsichtigen Tafeln krystallisierende Verbindung erhalten, die nach einer Mikrostickstoffbestimmung ein Trinitronaphtalin ist. Das Material reichte zur näheren Untersuchung nicht aus. Wichtig ist, daß bei der Weiternitrierung mit rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht das durch seine Schwerlöslichkeit in dem Säuregemisch und in Aceton leicht erkenntliche δ-Tetranitronaphtalin entsteht.

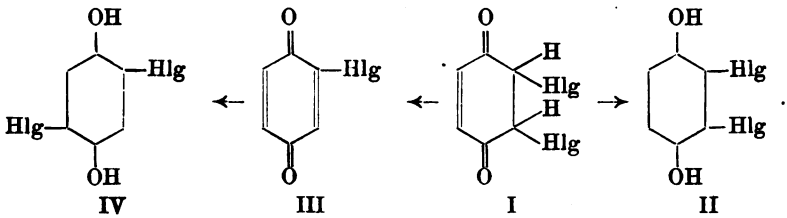
Schließlich konnte man noch in sehr kleiner Menge eine Verbindung vom Schmelzp. 210° isolieren, die nicht näher untersucht wurde. Eine Substanz, die dem vermeintlichen δ-Trinitronaphtalin Wills vom Schmelzp. 112—113° gleicht, ist in dem Nitrierungsgemenge nicht vorhanden. Wenn man jedoch etwa gleiche Teile α- (Schmelzp. 119,5°) und γ- (Schmelzp. 148—149°) Trinitronaphtalin zusammen zweimal aus Ameisensäure umkrystallisiert, bekommt man bei 110—112° schmelzende flache Prismen, die durch ihr einheitliches Aussehen die Existenz einer reinen Verbindung leicht vortäuschen können.

Digitized by Google

III. Über das Benzochinon-dichlorid;

von *Otto Dimroth, Hans Eber* und *Karl Wehr.*

Eine Arbeit über das *Chinizarin-chinon* und dessen Bromadditionsprodukt, welche der eine von uns gemeinsam mit E. Schultze und F. Heinze ausgeführt hatte[1]), gab Anlaß, die Halogenadditionsprodukte des Benzochinons, die vor langer Zeit von Nef[2]) und Clark[3]) beschrieben wurden, zum Zwecke schärferer Charakterisierung genauer zu untersuchen. Nach Thiele[4]) wäre zu erwarten, daß Chinon-dihalogenide I sich leicht in das stabilere aromatische System des 2,3-Dihalogenhydrochinons II umlagern.



Tatsächlich erfolgt eine solche Umlagerung weder freiwillig noch konnte sie von Thiele durch Agenzien, welche diese Umlagerung befördern mußten, erzwungen werden. Die freiwillig verlaufende Stabilisierung geht vielmehr nach anderer Richtung, nämlich unter Beibehaltung der Chinonstruktur vor sich; sowohl beim Aufbewahren in festem Zustand wie in der Lösung wird Halogenwasserstoff abgespalten und Monohalogenchinon III gebildet. Als Thiele auf das Benzochinon-dibromid Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure einwirken ließ, ein Reagens, das sehr oft Ketone in die Enolform zwingt[5]), erhielt er nicht das erwartete Diacetat des *2,3-Dibrom-hydrochinons*, sondern des *2,5-Dibrom-hydrochinons* IV. Das bedeutet nicht etwa eine Umlagerung, sondern der Reaktionsverlauf ist der, daß das Chinondibromid zuerst Bromwasserstoff abspaltet, worauf das Mono-

[1]) B. **54**, 3035 (1921). [2]) J. pr. **42**, 182 (1890).
[3]) Am. **14**, 553 (1892). [4]) A. **349**, 45 (1906).
[5]) Mannich und Hancu, B. **41**, 564 (1908); Semmler, B. **42**, 584, 1161 (1909); Wohl u. Berthold, B. **43**, 2184 (1910).

Digitized by Google

bromchinon wieder an anderer Stelle Bromwasserstoff addiert. I→III→IV.

Das *Benzochinon-dichlorid*, welches erheblich träger Halogenwasserstoff abspaltet als das Dibromid, konnten wir mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure unter besonderen Versuchsbedingungen in sehr träge verlaufende Reaktion in die Diacetylverbindung des *2,3-Dichlorhydrochinons* umlagern. Unter denselben Bedingungen und bei mannigfachen Variationen derselben erhielten wir aus dem Chinondibromid immer nur die 2,5-Verbindung. Wenn man auf das Dichlorid statt Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure ein weniger energisch wirkendes Acetylierungsmittel (Essigsäureanhydrid–Toluolsulfosäure) einwirken läßt, so bekommt man auch hier das 2,5-substituierte Hydrochinon. Man kann es also nur durch besondere Mittel erzwingen, daß die Reaktion I→II schneller geht als die sonst immer erfolgreich konkurrierende Reaktion I→III.

Daß wirklich die Bildung der 2,5-Halogenhydrochinone in einer Aufeinanderfolge von Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogenwasserstoff besteht, ergibt sich daraus, daß man aus dem α-Naphtochinondibromid und auch aus dem Dichlorid mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure nur das *Chlor-* bzw. *Bromnaphtochinon* erhält. Die Reaktion in der Richtung I→III ist da also immer die viel schnellere und sie bleibt bei III stehen, weil die Halogen-naphtochinone wegen der Besetzung der 5-Stellung Halogenwasserstoff nicht oder nur schwer zu addieren vermögen.

Der oben gebrauchte Ausdruck: Umlagerung durch die Wirkung von Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure entspricht vielleicht nicht dem wirklichen Reaktionsverlauf, denn schon Wohl[1]) hat darauf hingewiesen, daß die Enolisierung von Ketonen durch dies Reagens in der Weise zustande kommt, daß die Ketoverbindung zunächst in das Diacetylderivat verwandelt wird, das dann Essigsäure abspaltet:

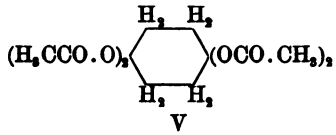
$$\begin{array}{l} H_2C{-}C{=}O \\ \quad | \\ \quad | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C{-}C(OCOCH_3)_2 \\ \quad | \\ \quad | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HC{=}C{-}OCO.CH_3 \\ \quad | \quad | \\ \quad | \quad | \end{array}.$$

Wir haben auf das *p-Diketohexamethylen*, das uns wegen einer gewissen Ähnlichkeit des Baues mit den Halogenadditions-

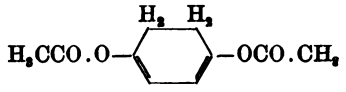
[1]) B. 43, 3291 (1910); siehe auch Wegscheider, M. 30, 825 (1909).

Digitized by Google

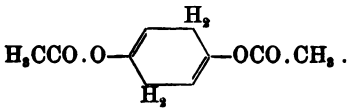
verbindungen der Chinone interessierte, Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure einwirken lassen und gefunden, daß bei gelinder Einwirkung in der Kälte 2 Moleküle Essigsäureanhydrid addiert werden.



V

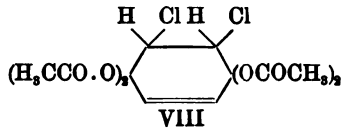


VI

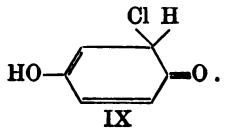


VII

Dies Tetraacetat des p-Diketohexamethylens V spaltet mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure in der Wärme 2 Moleküle Essigsäure ab, das *Diacetyl-dihydro-hydrochinon* VI oder VII wird aber durch die Schwefelsäure dehydriert zu Diacetyl-hydrochinon. Als wir p-Toluolsulfosäure als Katalysator verwendeten. erhielten wir eine Substanz, die das gesuchte Zwischenprodukt sein muß, denn sie entfärbt Permanganat und Brom und verwandelt sich an der Luft in Hydrochinondiacetat. Man kann deshalb den Analogieschluß ziehen, daß auch die Umwandlung des Chinon-dichlorids in das Dichlorhydrochinon-diacetat in dieser Weise, also über das Tetraacetat VIII verläuft.



VIII



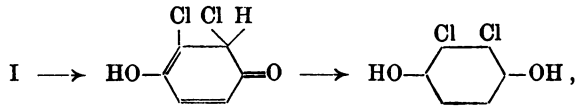
IX

Die bekannte Thielesche Reaktion, Bildung von Oxyhydrochinon-triacetat aus Chinon geht sicher nicht diesen Weg, sondern ist, wie dies auch Thiele annimmt, als 1,4-Addition an das System O=C.CH=C.H aufzufassen.

Der leichte Übergang des Diacetyl-dihydro-hydrochinon in das Diacetyl-hydrochinon führt wieder auf die anfangs gestellte Frage zurück, warum denn das Chinondichlorid und -dibromid sich nicht von selbst in das Benzolderivat 2,3-Dichlor- bzw. -Dibromhydrochinon umlagern, während doch die Verbindung IX die man nach Thiele zwar hypothetisch, aber sicher mit Recht,

Digitized by Google

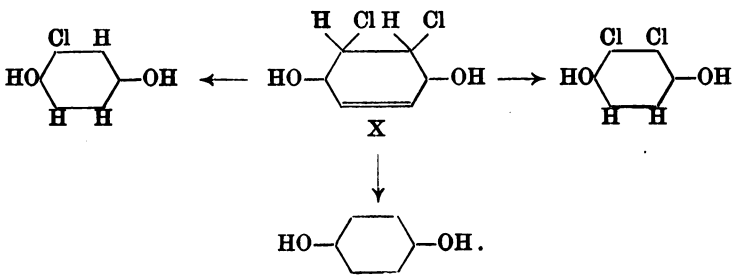
als Zwischenprodukt bei der Bildung von Chlorhydrochinon aus Chinon und Chlorwasserstoff betrachtet, sich schon im Moment des Entstehens zum Chlorhydrochinon isomerisiert. Der Unterschied ist der, daß sich die Bildung von 2,3 Dichlor-hydrochinon aus Chinon-dichlorid in 2 Stufen vollziehen muß:



von denen nur die zweite — Bildung des Benzolringes aus einem Dihydrobenzol — sich spontan abspielen wird, während die erste Stufe, Bildung des Dihydrobenzols aus einem Tetrahydrobenzol nicht in dem Maße zwangsweise verlaufen wird.

Reduktion.

Zur Beschreibung des chemischen Charakters des Chinondichlorids gehört noch die Kenntnis der Stelle, an welcher Reduktionsmittel angreifen. Schon Nef und Clark hatten das Dibromid und Dichlorid reduziert, sie verwandten Zinkstaub und Essigsäure und erhielten Hydrochinon. Sie faßten dies so auf, daß unter Wiederherstellung der Doppelbildung Chlor eliminiert und daß dann das Chinon zum Hydrochinon reduziert wird. Aber das Chinondichlorid hat noch das Verhalten eines Oxydationsmittels; es oxydiert wie Chinon Jodwasserstoff zu Jod und Leukomethylenblau zum Farbstoff, und so war anzunehmen, daß Reduktionsmittel zuerst am Sauerstoff angreifen und zu dem Dihydro-dichlor-hydrochinon X reduzieren werden.



Tatsächlich macht Chinondichlorid aus Jodkalium in essigsaurer Lösung nur 2 Atome Jod frei; das entstehende Produkt ist aber so labil, daß wir es einstweilen noch nicht in reiner Form erhalten konnten. Die Umwandlung dieses Dihydrobenzol-

Digitized by Google

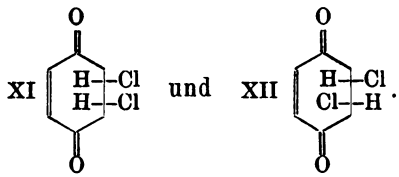
derivates X in ein aromatisches Gebilde kann auf dreierlei Weise vor sich gehen: durch energische Reduktionsmittel (Zinkstaub, Chromchlorür) wird es, indem die 2 Chloratome herausgenommen werden, zu *Hydrochinon* reduziert.

Andererseits verliert es, wie zu erwarten, sehr leicht *Chlorwasserstoff* und bildet *Monochlorhydrochinon* und schließlich kann es dehydriert werden zu 2,3-Dichlorhydrochinon.

Dies *2,3-Dichlorhydrochinon* hatten schon Peratoner und Genco[1]) neben Monochlorhydrochinon durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinondichlorid erhalten und deuteten dies als eine durch die schweflige Säure verursachte *Umlagerung.* Diese Wirkungsweise der schwefligen Säure schien uns, da doch das Chinondichlorid oxydierende Eigenschaften hat, nicht wahrscheinlich und wir fanden denn auch, daß dabei die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird; sie wirkt also zweifellos als Reduktionsmittel. Nach den Arbeitsbedingungen, welche Peratoner anwandte, ist es sehr wahrscheinlich, daß bei seinem Versuch die Dehydrierung durch Luftsauerstoff bewirkt wird; als wir unter Luftabschluß arbeiteten, erhielten wir im wesentlichen nur Monochlorhydrochinon. Auch durch Einwirkung von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhielten wir diese zwei gechlorten Hydrochinone nebeneinander.

Konfiguration des Chinondichlorids.

Für das Chinondichlorid sind zwei isomere Formen, *cis-* und *trans*-Verbindung, denkbar.



Es ist uns nicht gelungen, neben dem schon von Clark beschriebenen Dichlorid vom Schmelzp. 146° ein Isomeres aufzufinden. Die Konfiguration ließ sich durch Oxydation der in Wasser aufgeschlemmten Verbindung mit Kaliumpermanganat ermitteln. Wir erhielten die Iso-dichlorbernsteinsäure vom

[1]) G. 24, II, 388 (1894).

Digitized by Google

Schmelzp. 175°, die von Holmberg[1]) in optisch Isomere gespalten worden ist, also der *Traubensäure* entspricht. Da bei dieser Ringspaltung diejenigen Bindungen, von welchen die räumliche Lagerung abhängt, nicht berührt werden, ist nach allen vorliegenden Erfahrungen Umlagerung ausgeschlossen. Es ergibt sich daraus, daß die Chloraddition an das Chinon in *trans*-Stellung erfolgt (Formel XII). Die Bildung des Chlorchinons unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ist dann ebenfalls eine *trans*-Spaltung; die Reduktion zum Hydrochinon mit Zinkstaub oder Chromchlorür aber und die Dehydrierung zum Dichlorhydrochinon sind *cis*-Abspaltungen.

Es mag hier eingeschaltet werden, daß kürzlich Barnett[2]) in einer Reihe von Experimentaluntersuchungen die Frage behandelt hat, ob die Halogenaddition an die Mesokohlenstoffatome des Anthracens in *cis*- oder *trans*-Stellung erfolgt und daß er, da hier für die Spaltung in optisch Isomere die Methode fehlt, untersucht, ob Halogen oder Halogenwasserstoff abgespalten wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß solche Abspaltungen ausschließlich in *cis*-Stellung erfolgen könnten. Das ist der Standpunkt, den seinerzeit Joh. Wislicenus eingenommen hatte, dessen Unhaltbarkeit aber längst erwiesen ist.[3]) Deshalb können die Konfigurationsbestimmungen Barnetts nicht als sicher gelten und auch seine Überlegungen, die er auf dieser Grundlage zugunsten der Hollemanschen Benzolsubstitutionstheorie anstellt[4]), entbehren aus diesem Grunde der Überzeugungskraft.

Benzolsubstitution.

Auf diese von Thiele[5]) angebahnte, von Böeseken und Holleman[6]) ausgebaute, insbesonders von K. H. Meyer und Wieland sehr wirksam unterstützte Theorie der Benzolsubstitution bezieht sich der letzte Teil unserer Untersuchung.

---

[1]) C. **1921**, I, 830.

[2]) R. **43**, 530 (1924); R. **44**, 216, 728, 897 (1925).

[3]) Zusammenstellung z. B. bei Pfeiffer, Ph. Ch. **48**, 40 (1904); Frankland, Soc. **101**, 654 (1912).

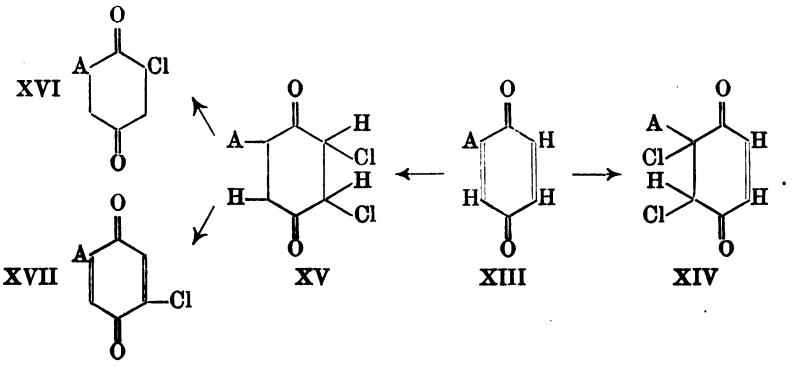
[4]) R. **43**, 262, 897 (1924). [5]) A. **306**, 128 (1894).

[6]) Holleman, Direkte Einführung, Leipzig (1910), S. 475, zusammenfassender Vortrag, R. **42**, 355 (1922).

Digitized by Google

Diese Theorie besagt bekanntlich, daß die Substitution im Benzolkern aus 2 Teilreaktionen besteht, einer Anlagerung an den Benzolkern und einer Abspaltung. Gewisse Substituenten — der Klasse I — erhöhen die Anlagerungsgeschwindigkeit an die Stellen 1,2- und 1,4-, sie dirigieren dadurch nach o- und p-Stellung, andere Substituenten — der Klasse II — verzögern die Anlagerung an diese Stelle und dadurch kommt die m-Substitution zustande. K. H. Meyer hat dann auf Grundlage schöner Versuche besonders betont, daß die Substituenten der Klasse I auch auf einfache aliphatische Doppelbindungen wirken und dieselben zur reaktiven Doppelbildung machen.

Nun hat das Chinon zwei völlig symmetrisch gelagerte und unter sich gleiche Kohlenstoffdoppelbindungen und man mußte deshalb auf der Grundlage dieser Theorie folgern, daß die Einführung eines Substituenten der Klasse I bewirkt, daß die an demselben sitzende Doppelbindung reaktiver wird als die nicht substituierte Doppelbindung. Es sollte also, wenn A ein Substituent I. Klasse ist, die Addition von Halogen im Sinne der Formelbilder XIII→XIV erfolgen.



Nun hat schon Clark das Toluchinon-dichlorid untersucht und, ohne übrigens die Frage der Benzolsubstitution zu berühren, festgestellt, daß es die Konstitution XV haben muß, da es durch Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die beiden Chlortoluchinone XVI und XVII gibt. Da man immerhin allenfalls einwenden könnte, daß diese Operation eine Umlagerung verursacht, haben wir das Toluchinon-dichlorid unter sehr milden Bedingungen — in wäßriger Suspension bei

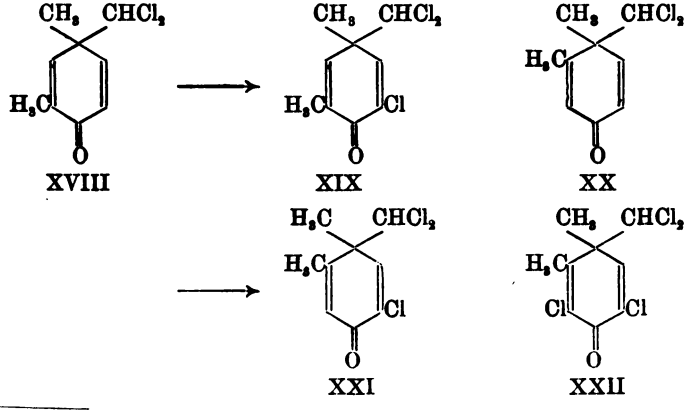
Digitized by Google

0° — mit Permanganat oxydiert und dabei die *Iso-dichlorbernsteinsäure* erhalten. Daraus ergibt sich mit Sicherheit, daß die Clarksche Formel richtig ist, im anderen Falle hätte man die Dichlor-methylbernsteinsäure erhalten müssen, und es folgt ferner, daß die Chloraddition wie beim Chinon selbst in *trans*-Stellung erfolgt.

Wir haben noch das *Acetamino-chinon* und das *Methoxy-chinon* in die Dichloride verwandelt, diese oxydiert und wir erhielten ebenfalls wieder die Iso-dichlorbernsteinsäure.

Diese Substituenten der Klasse I: CH_3, $NH.COCH_3$, OCH_3 begünstigen also beim Chinon nicht die Addition an die Doppelbindung, an der sie selbst sitzen, die Addition erfolgt vielmehr an der nicht substituierten Doppelbindung. Das steht in direktem Widerspruch zu der Voraussetzung der Theorie von Böeseken-Holleman und auch wenn man einwendet, daß die Doppelbindungen unter dem wirksamen Einfluß der Carbonylgruppen stehen, so muß sich doch bei der Symmetrie des Gebildes dieser Einfluß, der ja sicher vorhanden ist, gleichmäßig auf beide Doppelbindungen erstrecken. Gerade, daß die miteinander konkurrierenden Doppelbindungen in einem Molekül und unter sonst ganz gleichen inneren und äußeren Bedingungen stehen, also nur durch den Einfluß des Substituenten A sich unterscheiden, scheint die Beweiskraft dieser Versuche zu erhöhen.

Auwers und Ziegler[1]) haben vor einiger Zeit gefunden, daß die Ketone XVIII und XX Chlor an die nicht methylierte



[1]) A. **425**, 295 (1920).

Digitized by Google

Doppelbindung addieren, diese Additionsprodukte spalten Chlorwasserstoff ab unter Bildung der Verbindungen XIX und XXI.

XX vermag wie das methylfreie Keton noch ein Tetrachlorid zu bilden, das unter Chlorwasserstoffverlust in XXII übergeht; dagegen konnte mit XVIII keine weitere Chloraufnahme bewirkt werden. Auwers und Ziegler halten sterische Hinderung für wenig wahrscheinlich, sie meinen aber, es könnte sich doch vielleicht auch an XVIII an der methylierten Doppelbindung noch Chlor addieren, dies Additionsprodukt würde aber unter Loslösung der Chloratome leicht wieder zerfallen, da die Chlorwasserstoffabspaltung das Chlor in die m-Stellung zum Sauerstoff bringen würde, wozu keine Neigung vorhanden sei.

Die Unsymmetrie des Moleküls ermöglichte Auwers und Ziegler diese übrigens nur vermutungsweise geäußerte Deutung; daß dieselbe jedoch nicht richtig ist, zeigt das Verhalten der erwähnten mono-substituierten Chinone, bei denen für das eintretende Chlor immer eine zum Sauerstoff orthoständige Stelle frei ist. Die Methylgruppe erschwert vielmehr auch bei den Verbindungen von Auwers und Ziegler die Addition an die anliegende Doppelbindung.

Die vielen Versuche, eine Theorie der Benzolsubstitution aufzustellen, zeigen, wie groß das Bedürfnis ist, zu einer einheitlichen Auffassung dieses Vorganges zu gelangen. Es ist jedoch zurzeit wohl noch so, daß man zu diesem Ziele etwas gewaltsam vorgehen und Tatsachen, die der jeweils erstrebten Auffassung widersprechen, als Dinge von untergeordneter Bedeutung ansehen muß. Der Grund dieser unbefriedigenden Lage ist der, daß die Frage der Benzolsubstitution eine Frage der konkurrierenden Reaktionsgeschwindigkeiten ist und daß wir über die vielen Faktoren, von denen Reaktionsgeschwindigkeiten abhängen, insbesondere gerade dann, wenn, wie bei der Benzolsubstitution viele Reaktionswege möglich sind, nur recht bescheidene Kenntnisse haben.[1])

[1]) Vgl. dazu den interessanten Vortrag von Bodenstein, Z. El. Ch. 31, 343 (1925), der nur den verhältnismäßig einfachen Fall der Gasreaktionen behandelt.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung des Chinondichlorids.

5 g Benzochinon-dichlorid werden in einem mit Rührwerk versehenen, vor Feuchtigkeit geschützten weiten Reagensrohr in 25 ccm essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid, dem man 0,5 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, suspendiert und im Thermostaten bei 65° gerührt. Nach 3 Tagen war alles Dichlorid gelöst und die Lösung enthielt zwar noch ein wenig Dichlorid, denn eine Probe oxydierte noch Leukomethylenblaulösung, doch war die Reaktion im wesentlichen beendet und beim Abkühlen auf 0° schied sich das *2,3-Dichlorhydrochinon-diacetat* in derben Krystallen in sehr guter Ausbeute ab. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 121°. Es wurde durch Vergleich mit einem nach Eckert und Endler[1]) dargestellten Präparat, durch den Schmelzpunkt des Gemisches und durch Verseifen zum *2,3-Dichlorhydrochinon* vom Schmelzp. 144° mit Sicherheit identifiziert.

Ein Zwischenprodukt der Umlagerung konnte auch durch Variation der Versuchsbedingungen — niedere Temperatur, geringere Menge von Schwefelsäure — nicht isoliert werden. Wir erhielten entweder das Ausgangsmaterial zurück oder das Dichlorhydrochinon-diacetat.

Wir machten zu diesem Zwecke einen Versuch mit p-Toluolsulfosäure als Katalysator und erwärmten 1 g Dichlorid mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 0,4 g trockner p-Toluolsulfosäure; die Reaktion ging in anderer Richtung und nur sehr langsam vor sich. Sie dauerte bei 50° bis zur Beendung etwa 4 Wochen. Das Reaktionsprodukt war *2,5-Dichlor-hydrochinon-diacetat*, das bei 141° schmolz; durch Verseifung erhielten wir daraus das 2,5-Dichlor-hydrochinon vom Schmelzp. 166°.

Aus dem Chinondibromid erhielten wir bei verschiedentlich variierten Versuchsbedingungen immer nur das 2,5-Dibromhydrochinon-diacetat, niemals die 2,3-Verbindung.

5 g β-Naphtochinondichlorid[2]) wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure auf 50° erwärmt, es geht dabei sehr langsam in Lösung; in Wasser ge-

[1]) J. pr. **104**, 81 [1922].
[2]) Zincke u. Schmidt, B. **27**, 2753 (1884).

Digitized by Google

gossen erhält man nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 116°, die sich als 2-Chlor-α-Naphtochinon erwiesen. α-Naphtochinondibromid gab, in derselben Weise behandelt, 2 Brom-α-naphtochinon.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf p-Diketocyclohexan.

(*Cyclohexan 1,1,4,4-tetrol-tetraacetat und Cyclohexadien 1,4-dioldiacetat.*)

p-Diketohexamethylen dargestellt nach Meerwein[1]), erwies sich nach der Bromtitrationsmethode von K. H. Meyer als reine Ketoform.

Baeyer[2]) hatte vergeblich versucht, das Diketohexamethylen durch Acetylierung in die Dienolform überzuführen; mit Essigsäureanhydrid reagierte es auch bei 155—165° nicht und mit Acetylchlorid wurden bei 100—120° keine faßbaren Produkte erhalten. Wenn man aber zu einer gesättigten Lösung des Diketons in Essigsäureanhydrid (2 g Diketon in 16 ccm Anhydrid) einen Tropfen konz. Schwefelsäure gibt, so erstarrt sie nach 1—2 Stunden zu einem Krystallbrei des *Tetracetates* — 5 g —; im Filtrat sind noch geringe Mengen desselben Körpers vorhanden. Es ist im Wasser–Äther, Petrol–Äther fast unlöslich, leicht löslich in Eisessig bei gelinder Wärme, wird aber bei geringem Wassergehalt desselben leicht hydrolysiert. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in glänzenden, langgestreckten Tafeln vom Schmelzp. 107°. Bei etwa 200 bis 220° sublimiert es unter teilweiser Zersetzung. Durch Kochen mit verdünnter Säure wird es leicht gespalten, es ließ sich auf diesem Wege eine Acetylbestimmung ausführen. Kocht man das Diketon in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure und verdunstet das Lösungsmittel, so hinterbleibt Diketohexamethylen, nachweisbar durch den Schmelzpunkt und die Bildung des Phenylhydrazons.

0,2320 g Subst.: 0,4504 g CO_2, 0,1320 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_8$	Ber. C 53,20	H 6,30
	Gef. „ 53,11	„ 6,37.

0,1982 g Subst. wurden mit 10 ccm n-Schwefelsäure im Einschmelz-

[1]) A. 398, 248 (1913). [2]) B. 22, 2196 (1889).

Digitized by Google

rohr im siedenden Wasserbad verseift, nach $^1/_2$ Stunde war die Substanz gelöst, nach $1^1/_2$ Stunden wurde das Rohr geöffnet und die Säure titriert. Nach Abzug der für die Schwefelsäure gebrauchten Lauge ergab sich: Essigsäure gef. 0,1499 g, ber. 0,1442 g.

Erwärmt man 1 g Diketohexamethylen mit 5 g Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder kocht kurz, so entweicht Schwefeldioxyd und beim Zersetzen mit Wasser erhält man durch gefärbte Nebenprodukte verschmiertes Hydrochinondiacetat, das man durch Digerieren mit etwas Alkohol und Umkrystallisieren aus Petroläther rein bekommt, Schmelzp. 122°. Das Tetracetat verhält sich ebenso.

Um die Oxydation zu vermeiden und das Dihydro-hydrochinon-diacetat zu erhalten, wurde versucht, durch Erwärmen mit Chinolin die Essigsäure abzuspalten, doch wird dadurch das Tetracetat nicht verändert. Beim Erwärmen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat während einiger Tage auf 50° färbt sich die Lösung braun und enthält eine Substanz, die Brom- und Permanganat entfärbt, aber es konnte auf diesem Wege nichts Krystallisiertes erhalten werden.

Alsdann wurden 6 g Tetracetat in 8 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und unter Zusatz von 0,5 g entwässerter p-Toluolsulfosäure im zugeschmolzenen mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf 50—60° erwärmt, bis sich nach etwa 8 Tagen alles gelöst hatte. Das Essigsäureanhydrid wurde durch Wasser zersetzt, wodurch sich eine braune, stark verharzte Substanz abschied. Diese wurde mitsamt der Lösung 12 mal mit Petroläther extrahiert, beim Verdunsten erhält man in kleiner und bei verschiedenen Versuchen sehr wechselnder Menge Krystalle, die in organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich sind als Hydrochinondiacetat und durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther in großen Nadeln von einigermaßen konstantem Schmelzp. 94—95° erhalten werden. Sie entfärben zum Unterschied vom Ausgangsmaterial und von Hydrochinondiacetat Kaliumpermanganat in Acetonlösung und Brom in Chloroformlösung sofort.

0,1578 g Substanz wurden zur Verseifung mit 10 ccm n-Schwefelsäure im Rohr 5 Stunden auf 50° und dann noch kurz auf 100° erhitzt und die Essigsäure durch Titration bestimmt. Gefunden 0,0964 g Essigsäure, für $C_{10}H_{12}O_4$ ber. 0,0967.

Die durch Hydrolyse erhaltene Lösung gibt mit Phenyl-

Digitized by Google

hydrazin Fällung; dies deutet auf die Anwesenheit von Diketohexamethylen, das auch durch Extrahieren der Lösung erhalten werden konnte. All dies spricht mit Entschiedenheit dafür, daß die so erhaltene Substanz das Dihydro-hydrochinon-diacetat ist, doch reichte das Material zu einer gründlichen Untersuchung nicht aus.

Reduktion des Chinondichlorids.

Reduktion mit Chromchlorür: Chinondichlorid wurde in einer Wasserstoffatmosphäre in Wasser suspendiert und dazu aus einem Tropftrichter, der auch unter Wasserstoffdruck stand, die 2 Atomen Wasserstoff äquivalente Menge Chromchlorürlösung zutropfen gelassen, ein Teil des Chinondichlorids ging in Lösung. Dann wurde abfiltriert, die Lösung mit Äther extrahiert; der Ätherrückstand war chlorfrei und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 169°; die Substanz war Hydrochinon.

In derselben Weise wurde mit einer Lösung von *Zinnchlorür in Salzsäure* bei 0° reduziert und von unverändertem Ausgangsmaterial in einer Wasserstoffatmosphäre abgesaugt. Nach 2 stündigem Stehen hatten sich Krystalle ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren bei 144° schmolzen und sich als 2,3-Dichlorhydrochinon erwiesen. Aus dem Filtrat wurde durch Ausäthern und Umkrystallisieren aus Chloroform Monochlorhydrochinon vom Schmelzp. 104° erhalten.

Schwefelwasserstoff bleibt auch bei mehrstündiger Einwirkung auf das im Wasser bei Zimmertemperatur suspendierte Chinondichlorid ohne Einwirkung, Erwärmen ist wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht tunlich.

Schwefeldioxyd: Übergießt man feingepulvertes zur besseren Benetzung mit einigen Tropfen Alkohol angefeuchtetes Benzochinon-dichlorid mit bei 0° gesättigter frisch dargestellter Schwefeldioxydlösung (auf je 1 g 70 ccm) und läßt unter zeitweiligem Schütteln bei 0° stehen, so geht das Dichlorid im Verlaufe von 1—2 Tagen in Lösung. Prüft man alsdann, nachdem man mit verdünnter Salpetersäure angesäuert hat, mit Bariumchlorid und Silbernitrat, so zeigt sich, daß reichlich Schwefelsäure, doch nur ganz wenig Chlorwasserstoff gebildet ist. Erst beim Erwärmen wird die Chlorwasserstoffbildung reichlich. Die Reduktionswirkung geht also der Salzsäure-

Digitized by Google

abspaltung voran. Schüttelt man dann mit Äther aus, so erhält man im wesentlichen Monochlorhydrochinon.

Jodwasserstoff: 0,3067 g Benzochinondichlorid wurden in 5 ccm Eisessig suspendiert mit konz. Jodkaliumlösung versetzt und in verschlossener Flasche im Dunkeln unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen; das Dichlorid geht in Lösung, die Reaktion ist in 2—3 Stunden beendet. Dann wurde das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat titriert, verbraucht 34,3 ccm.

0,3862 g Subst. verbrauchten 43,4 ccm, ber. für 2 Atome Jod 34,27 bzw. 43,15 ccm.

Um das primäre Reaktionsprodukt zu gewinnen, ließ man die Kaliumjodidlösung bei 0° einwirken, entfärbte mit Thiosulfat und extrahierte die eiskalte Lösung mehrfach mit Äther, trocknete denselben und verdunstete den Äther bei tiefer Temperatur in Kohlensäurestrom. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man in kleiner Menge eine Substanz, die beim Erwärmen mit Wasser Chlorwasserstoff abspaltete, Brom in Chloroformlösung entfärbte, Permanganat reduzierte, aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod in Freiheit setzte, also die Eigenschaften zeigte, die vom *Dihydro-dichlorhydrochinon* zu erwarten sind. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 92°, war jedoch nicht konstant, so daß jedenfalls noch keine reine Substanz vorlag. Eine Chlorbestimmung gab annähernd den zu erwartenden Wert.

Ließ man aber Jodkalium und Säure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und arbeitete die Reduktionslösung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln auf, so erhielt man Monochlorhydrochinon vom Schmelzp. 105—106°.

Oxydation von Benzochinondichlorid zu Isodichlorbernsteinsäure.

Chinondichlorid wurde in Wasser suspendiert, und unter heftigem Rühren mit der Turbine bei 0° langsam Kaliumpermanganat zugetropft in einer Menge, die 6 Atomen Sauerstoff entspricht. Die Permanganatfarbe verschwindet ziemlich rasch und die Chinondichloridkrystalle gehen zum großen Teil in Lösung. Man läßt dann den Braunstein sich absetzen und saugt ab. Das Filtrat reagiert neutral, es enthält reichlich Chlorionen, da das Chinondichlorid leicht Chlorwasserstoff abspaltet und auch ein Teil der Substanz weiter oxydiert wird.

Digitized by Google

Doch zeigte sich, daß eine Probe der Lösung, aus der man mit überschüssigem Silbernitrat in der Kälte alles ionisierte Chlor ausgefällt hatte, beim Erwärmen auf dem Wasserbad wiederum eine reichliche Fällung von Chlorsilber gab, was auf die Anwesenheit von Dichlorbernsteinsäure deutete. Beim Ansäuern entweicht Kohlendioxyd, dann wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, um entstandene Oxalsäure zu fällen, und die Lösung durch Vakuumdestillation stark eingeengt, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der Ätherrückstand aus Äther–Petroläther umkrystallisiert war Isodichlorbernsteinsäure, wie sich aus dem Schmelzp. 175°, den Löslichkeitsverhältnissen und einer Titration ergab.

Oxydation von Toluchinon-dichlorid.

Zur Oxydation des Toluchinon-dichlorids bedienten wir uns der größeren Löslichkeit halber des Bariumpermanganates. Man vermeidet dadurch das starke Einengen der Lösung; im übrigen arbeiteten wir wie oben und erhielten aus 10 g Ausgangsmaterial etwa 2,5 g Isodichlorbernsteinsäure.

Acetamino-chinondichlorid.

Leitet man in eine gesättigte Lösung von *Acetaminochinon*[1]) in Chloroform bei −10 bis −20° trockenes Chlor ein, so fällt nach einiger Zeit das Dichlorid als fein gelblich weißer krystallisierter Niederschlag aus. Das Reaktionsprodukt ist direkt rein und die Ausbeute fast quantitativ. Es schmilzt bei 91° unter Braunfärbung und Zersetzung, ist in Benzol und Petroläther schwer löslich, etwas leichter in Chloroform und Essigester. Bei Kochen mit Lösungsmitteln spaltet sich Chlorwasserstoff ab. Es oxydiert Jodwasserstoff zu Jod und Leukomethylenblau zum Farbstoff.

0,1909 g Subst.: 0,2291 g AgCl.

$C_8H_7O_2NCl_2$ Ber. Cl 30,07 Gef. Cl 29,7.

Die Oxydation mit Permanganat wurde wie bei dem Toluchinondichlorid ausgeführt und ergab wieder *Isodichlorbernsteinsäure.*

[1]) Kehrmann u. Bahatman, B. 31, 2399 (1898).

Digitized by Google

Methoxychinon-dichlorid.

Das *Methoxychinon* stellt man, da die Darstellung aus o-Anisidin nach Will und Schweitzer[1]) schlechte Ausbeute ergab, am bequemsten aus dem Methoxyhydrochinon her, das nach Dakin aus Vanillin und Wasserstoffsuperoxyd leicht zu gewinnen ist[2]); nur empfiehlt es sich die auszuäthernde wäßrige Lösung mit Ammonsulfat nahezu zu sättigen und dann die Ätherlösung vor dem Eindampfen zur Entfernung von Verunreinigungen mehrmals mit kleinen Mengen gesättigter Kaliumbicarbonatlösung auszuschütteln. Den Schmelzpunkt des aus Chloroform umkrystallisierten Methoxyhydrochinons fanden wir bei 88—88,5°, während Will 84° und Dakin 82—83° angibt.

Das Methoxyhydrochinon löst man in wenig Wasser und tropft die Lösung in einen geringen Überschuß einer mit Schwefelsäure angesäuerten Natriumbichromatlösung ein. Alsbald fällt das Chinon in schönen gelben Krystallen aus, die man mit Eiswasser auswäscht und aus Benzol umkrystallisiert. Es krystallisiert in 2 Formen, in derben gelben Prismen und ganz feinen Nädelchen, die beide bei 144—145° schmelzen. Will gibt 140° als Schmelzpunkt an.

Aus dem Methoxychinon erhält man durch Chlorieren in Chloroformlösung in der Kältemischung das Dichlorid. Da es in Chloroform ziemlich leicht löslich ist, fiel es erst auf Zusatz von Petroläther aus, in schwach gelblichen Blättchen, die sich aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisieren ließen. Wie alle Chinondichloride spaltet es leicht Chlorwasserstoff ab.

0,1466 g Subst.: 0,2038 g AgCl.

$C_7H_6O_3Cl_2$ Ber. Cl 33,93 Gef. Cl 34,36.

Die *Oxydation* der möglichst fein verteilten Substanz mit Bariumpermanganat lieferte *Isodichlorbernsteinsäure.*

---

[1]) B. 21, 605 (1888).

[2]) Am. 42, 492 (1909).

Digitized by Google

IV. Die Mercurierung von Nitrobenzol und die Substitution im Benzolkern;

von *Otto Dimroth.*

In einem zusammenfassenden Vortrag[1]) über die Substitution im Benzolkern erörtert Holleman unter anderem die Frage, ob das Gesetz der Erhaltung des Substitutionstypus allgemein gültig sei. Dieser Ausdruck soll sagen, daß bestimmte Substituenten vorwiegend nach o,p-Stellung, andere vorwiegend nach m-Stellung dirigieren, *unabhängig von der Natur des neueintretenden Substituenten.* Holleman glaubt, daß bei der Einführung eines zweiten Substituenten in C_6H_5X diese Regel ohne Einschränkung gelte, daß aber ihre Anwendung bei höher substituierten aromatischen Verbindungen modifiziert werden müsse.

Er bespricht dabei auch die von mir vor langen Jahren studierte Mercurierung aromatischer Verbindungen, welche zu dem Ergebnis geführt hatte, daß das Quecksilber in die o,p-Stellung tritt, auch bei Anwesenheit solcher Substituenten (NO_2, CO_2H, $CO.C_6H_5$) die sonst nach m-Stellung dirigieren. Holleman hat die Mercurierung des Nitrobenzols nachgeprüft, indem er das durch Einwirkung vom Mercuriacetat auf Nitrobenzol erhaltene Rohprodukt durch Brom in die Bromnitrobenzole verwandelte — die von mir zur Ortsbestimmung angewandte Methode — und dann das Gemenge der Nitrobrombenzole durch thermische Analyse prüfte. Er findet dabei ungefähr 50 Proc. o-, 10 Proc. p- und 40 Proc. m-Verbindung. Über die Ausführung werden keine Angaben gemacht und man konnte Bedenken haben, ob nicht etwa bei Anwesenheit höher mercurierter Verbindungen, die sodann mit Brom gebildeten Nitrodibrombenzole das Resultat der thermischen Analyse unsicher machten.

Ich sah mich dadurch veranlaßt, meine Arbeit über die Mercurierung des Nitrobenzols, die aus dem Jahre 1902 stammt[2]),

[1]) R. 42, 355, insbesondere 367ff. (1922).
[2]) B. 35, 2033 (1902).

Digitized by Google

einer Revision zu unterziehen. Damals hatte zwar Holleman seine Studien, die Substitutionsvorgänge im Benzolkern quantitativ zu erforschen, schon begonnen, aber man pflegte doch allgemein solche Reaktionen nur rein präparativ zu bearbeiten, und da die Trennung von Aryl–Quecksilbersalzen, wie jeder auf diesem Gebiete erfahrene weiß, mit ganz besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, mußte ich zufrieden sein, die Hauptreaktionsprodukte in reinem Zustande zu isolieren.

Infolge der erwähnten Schwierigkeiten haben wir auch jetzt neben dem o-Nitrophenyl-quecksilberchlorid, dessen früherer Beschreibung nichts hinzuzufügen ist, nur die m-Verbindung in einer Menge von etwa 15 Proc. des Rohgemisches isoliert, und uns begnügt, das gleichzeitige Vorkommen der p-Verbindung indirekt nachzuweisen. Nur bei Verwendung großer Materialmengen und eines unverhältnismäßigen Arbeitsaufwandes würde eine einigermaßen quantitative Trennung der Isomeren präparativ möglich sein.

Wir haben deshalb, um das Mischungsverhältnis genauer kennen zu lernen, den Weg beschritten, daß wir das Gemisch der Nitro-phenyl-quecksilberchloride, wie man sie aus der Mercurierungslösung mit Kochsalz erhält, in die Bromnitrobenzole verwandelten und dann davon Gebrauch machten, daß im o- und p-Bromnitro-benzol, nicht aber in der m-Verbindung, das Brom leicht austauschbar ist. Vorversuche zeigten, daß man die Reaktion mit *Hydrazin* so leiten kann, daß die o- und p-Verbindung fast genau quantitativ unter Loslösung von Bromwasserstoff zum Hydrazin umgesetzt werden, während die m-Verbindung kein Brom verliert, — sie wird unter den angewandten Reaktionsbedingungen zum m-Bromanilin reduziert. — Durch Wägung des mit Silbernitrat gefällten Bromsilbers erhält man dann Auskunft über die Summe von o- und p-Verbindung und erfährt aus der Differenz die Menge der m-Verbindung. Auf dies Verhältnis (o- + p-) : m kam es ja an. Das Ergebnis war, daß etwa 60 Proc. o- + p-Verbindung und 40 Proc. m-Verbindung entsteht.

Wenn ich nun bezüglich dieses experimentellen Befundes mit Holleman vollkommen übereinstimme, so kann ich dies doch nicht bezüglich der daraus zu ziehenden Folgerungen.

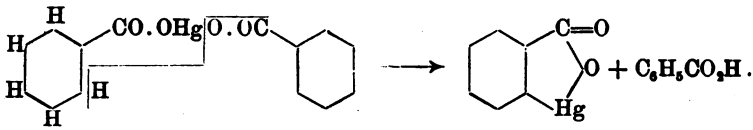
Zunächst muß das Resultat der Mercurierung der Benzoe-

Digitized by Google

säure[1]) besprochen werden. Das aus diesem entstehende Oxymercuri-benzoesäureanhydrid wurde, da es nicht gut umkrystallisierbar ist, seinerzeit nur durch Auswaschen mit Alkohol und Äther von Benzoesäure befreit, in Natriumcarbonat gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt, Reinigungsmethoden, durch welche Isomere nicht abgetrennt werden, und in dieser Form mit Brom in Brombenzoesäure übergeführt. Wir haben dabei nur o-Brombenzoesäure erhalten. Ich will es durchaus für möglich halten, daß man bei Verarbeitung größerer Mengen oder durch besondere analytische Methoden auch etwas m- und p-Brombenzoesäure finden wird, aber irgend erhebliche Mengen der viel schwerer löslichen Isomeren wären uns nicht entgangen. Benzoesäure wird also sicher ausschließlich oder fast ausschließlich in o-Stellung mercuriert.

Holleman bespricht diese Substitution in dem erwähnten Vortrage nicht, wohl aber in seinem Buche: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern[2]): „Dimroth hat gezeigt, daß dabei indirekte Substitution stattfindet". Unter indirekter Substitution ist verstanden, daß der Substituent zunächst in die Seitenkette tritt und erst dann nach dem Kern wandert. Ich bin mit Holleman ganz einer Meinung, daß nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen bei solchen indirekten Substitutionen die Substituenten in o,p-Stellung treten.

Nun habe ich tatsächlich seinerzeit die Mercurierung der Benzoesäure in einer Weise formuliert, welche diesen Vorgang als indirekte Substitution erscheinen läßt.

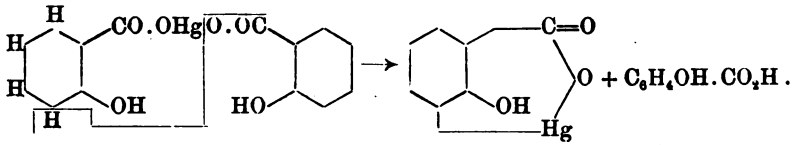


In derselben Abhandlung habe ich auch die *Mercurierung* der *Salicylsäure*, die analog wie bei der Benzoesäure vonstatten geht, wenn man Mercurisalicylat trocken erhitzt, in folgender Weise formuliert.

---

[1]) B. 35, 2870 (1902).
[2]) S. 196.

Digitized by Google



Obermiller[1]) hat daraus den Schluß gezogen, daß es auch indirekte Substitutionen gibt, die in die m-Stellung dirigieren.

Ich bedaure die Form der Gleichung, die ich damals gewählt habe und die nun zu Schlüssen geführt hat, die ich für falsch halte, ich hatte ihr nicht diesen Sinn beigelegt und mich an keiner Stelle dahin geäußert, daß ich die Mercurierung der Benzoesäure und Salicylsäure für eine andere Art von Vorgang halte als die Mercurierung des Benzols. Man kann die Quecksilberverbindungen der Benzoesäure und Salicylsäure auch aus Mercuriacetat und den betreffenden Säuren herstellen[2]) und wird dies dann nicht als indirekten Substitutionsvorgang formulieren. Experimentell ist dafür kein Anhaltspunkt gegeben, denn man müßte zuerst nachweisen, daß diese Reaktionen monomolekular sind. Es ist aber anzunehmen, daß sie dimolekular sind und daß, so wie Mercuriacetat auf Benzoesäure und Salicylsäure, so auch Mercuribenzoat und Mercurisalicylat auf ein zweites Molekül einwirken.

Holleman wird mit mir wohl einer Meinung sein, daß die Mercurierung der Salicylsäure nicht eine nach m-Stellung führende indirekte Substitution ist und wird sich dem Schluß nicht entziehen können, daß der Ausweg, die o-Substitution der Benzoesäure als indirekte Substitution zu bezeichnen und dadurch ihre Ausnahmestellung zu entschuldigen, nicht gangbar ist.

Was nun weiter die Substitution im Benzophenon anbelangt, so habe ich in meiner zitierten Untersuchung[3]) nur die o-Verbindung isoliert und zwar 40 Proc. vom angewandten Quecksilberacetat. Zur Reindarstellung waren sehr wiederholte mit großen Substanzverlusten verbundene Krystallisationen nötig; die sehr unerfreuliche Arbeit der Trennung und Reindarstellung von organischen Quecksilberverbindungen verhinderte die genaue Aufarbeitung. Ich bin davon überzeugt, daß man finden würde, daß neben der o-Verbindung noch die beiden Isomeren vor-

[1]) J. pr. 82, 470 (1910). [2]) Pesci, R. A. L. 9, I, 255 (1900).
[3]) B. 35, 2870 (1902).

Digitized by Google

handen sind, aber ebenso sicher ist, daß das Hauptprodukt eben die o-Verbindung ist.

Kürzlich ist die Mercurierung des Toluols von Coffey[1]) genauer studiert worden. Ich hatte früher[2]) die p-Verbindung und aus der Mutterlauge nach vielfachem und verlustreichem Umkrystallisieren fast reine o-Verbindung isoliert. Coffey hat die Tolylquecksilbersalze über die Bromtoluole in Brombenzoesäuren übergeführt und diese getrennt und schließt daraus, daß neben 43 Proc. o- und 44 Proc. p- noch 13 Proc. m-Tolylquecksilbersalz entstehe. Auch bei der Mercurierung des Brombenzols[3]), die ich nicht untersucht hatte, entsteht neben p- und o-Verbindung m-substituierte Verbindung. Die Trennung ist sehr schwierig und über die Mengenverhältnisse noch nichts bekannt.

Faßt man dies zusammen, so ergibt sich, daß bei der Mercurierung nicht nur die Substituenten der Klasse I, sondern auch die der Klasse II, soweit sie bisher untersucht sind, *vorwiegend* nach o- und p-Stellung dirigieren, und wenn man eine Zusammenfassung des gesamten bei der Benzolsubstitution gefundenen Materials geben will, die mehr sein soll als bloß eine für die hauptsächlich im Laboratorium ausgeführten Methoden brauchbare Regel, die vielmehr die Grundlage für eine — künftige[4]) — Theorie der Benzolsubstitution sein soll, *so kann man das Gesetz der Erhaltung des Substitutionstypus nicht aufrechterhalten. Der Substitutionstypus* ist nicht nur durch den schon vorhandenen Substituenten bedingt, sondern *beruht auf einer Wechselwirkung zwischen dem vorhandenen und dem eintretenden Substituenten.* Die Einförmigkeit, die man zu finden glaubte, beruht darauf, daß die hauptsächlich studierten Substitutionen — Halogenierung, Nitrierung, Sulfurierung — selbst einförmigen Charakters sind.

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von Herrn Dr. Schweizer und Dr. Bamberger.)

Quecksilberacetat wurde mit der 5fachen Menge Nitrobenzol $2^1/_2$ Stunden auf 140—155° erhitzt. In der Hitze scheidet

[1]) Soc. 127, 1029 (1925).
[2]) B. 32, 761 (1902). [3]) Hanke, Am. Soc. 45, 1321 (1923).
[4]) Vgl. auch die vorherige Mitteilung.

Digitized by Google

sich ein wenig eines farblosen Niederschlags ab, der nicht untersucht wurde. Beim Erkalten krystallisiert eine erhebliche Menge unverändertes Mercuriacetat aus[1]), von diesem wurde abgesaugt, der Niederschlag mit Kochsalzlösung versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde beim Erkalten fest, er wurde zerrieben und das noch anhaftende Nitrobenzol durch eine zweite Wasserdampfdestillation entfernt. Das zurückbleibende Gemisch der Chloride, das einen ganz unscharfen Schmelzpunkt hat, wurde getrocknet und 20 g desselben mit 200 ccm Alkohol ausgekocht, das ungelöste nochmals mit 125 ccm Alkohol ausgekocht; es blieben 5,5 g ungelöst, die mit 90 ccm kochendem Essigester ausgezogen wurden; es gingen 4 g in Lösung; beim Einengen der Lösung auf die Hälfte erfolgte sehr langsam Krystallisation — von weißgelben Krystallen die bei 230—231° schmelzen und das *m-Nitrophenylmercurichlorid* darstellen. Kharasch und Chalkley[2]) haben diese Verbindung aus m-Nitrobenzolsulfinsäure und Quecksilberchlorid hergestellt, sie finden den Schmelzpunkt bei 236—237°.

0,7253 g Subst.: 0,5246 g CO_2, 0,0768 g H_2O, 0,4055 g Hg.

$C_6H_3O_2NClHg$	Ber. C 20,11	H 1,12	Hg 56,01
	Gef. „ 19,73	„ 1,18	„ 55,91.

Das durch Umsetzen mit Brom-Bromkaliumlösung erhaltene m-Nitrobrombenzol schmolz roh bei 54°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol hatte es den richtigen Schmelzp. 56°.

Aus dem ersten alkoholischen Auszug des Chloridgemisches krystallisierten beim Erkalten 9,5 g aus, durch mehrmalige Krystallisation aus Eisessig und Alkohol erhält man daraus das o-Nitrophenylquecksilberchlorid das sich identisch erwies mit dem früher erhaltenen Präparat. Den Schmelzpunkt fanden wir ein wenig höher, bei 183—184° statt 181—182°. Kharasch und Chalkley, welche die Substanz aus o-Nitrobenzolsulfin-

[1]) Um allfallsige Bildung von höher mercurierten Verbindungen, die sonst fast nie fehlen, zu vermeiden, haben wir absichtlich die Reaktion nicht zu Ende geführt; eine Hg-Bestimmung des Chloridgemisches ergab denn auch, daß nennenswerte Mengen von solchen nicht vorhanden sind. Der geringe Mehrgehalt an Quecksilber (gef. 56,87 statt 55,91 Proc.) dürfte auf Beimengung von etwas Mercurochlorid zurückzuführen sein, das sich in dem Produkt nachweisen ließ.

[2]) Am. Soc. 43, 611 (1921).

Digitized by Google

säure herstellten, fanden den Schmelzp. 185°. Mit Brom erhielten wir o-Nitrobrombenzol vom Schmelzp. 41°.

Das in relativ kleiner Menge vorhandene p-Nitrophenylquecksilberchlorid aus dem Gemisch herauszuarbeiten, würde unverhältnismäßig mühsam sein. Es findet sich in dem Anteil, der aus dem Alkoholauszug auskrystallisiert. Wir haben dies dadurch nachgewiesen, daß wir bei Umsetzung mit Brom und Krystallisation des Gemisches der Bromnitrobenzole das p-Nitrobrombenzol herauspräparieren konnten, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Bestimmung von o- und p-Bromnitrobenzol neben m-Verbindung.

Je 1 g o-, m- und p-Nitro-brombenzol wurden gesondert mit je 3 g Hydrazinhydrat und 2 ccm Methylalkohol 38 Stunden im Einschmelzrohr in Toluolbad erhitzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. m-Nitrobrombenzol gab keine Fällung, auch nicht bei einem Versuch, in welchem noch weitere 20 Stunden auf 110° erhitzt worden war, die o-Verbindung war zu 99,5 Proc., die p-Verbindung zu 98 Proc. umgesetzt. Ein Gemenge von o-, m- und p-Bromnitrobenzol in derselben Weise analysiert bestätigte, daß die Analysenmethode genügend genau ist, wir fanden die Summe von o- und p- ein wenig zu klein, die der m-Verbindung also etwas zu groß — 105 Proc. der Einwage.

Darauf setzten wir das Gemenge der Nitrophenyl-quecksilberbromide mit Brom um. Wir verfuhren dabei so, daß wir mit einem kleinen Überschuß von Brom in Bromkalium und einer kleinen Menge Chloroform mehrere Stunden schüttelten bis alles gelöst war. Der Chloroformzusatz verhindert, daß kleine Mengen unzersetzten Chlorids von den Bromnitrobenzolen eingeschlossen werden. Dann wurde mit Chloroform ausgezogen, die Lösung getrocknet und das Chloroform völlig verdunstet. Der Rückstand, nach der angegebenen Methode analysiert, ergab o- + p- = 60,1, m- 39,9 Proc., bei einem weiteren Versuch o- + p- 57,4, m- 42,6 Proc.

Digitized by Google

Zur Erschließung der Benzo-γ-pyrone[1]);

von *G. Wittig.*

(In Gemeinschaft mit *Fr. Bangert* und *H. E. Richter.*)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 5. Oktober 1925.)

Verfolgt man eingehender die Literatur der Benzo-γ-pyrone, so fällt auf, daß die 30jährige Forschertätigkeit eine Fülle neuer Synthesen und neuer Körper gebracht, dagegen in der Kenntnis über die Eigenschaften der Chromone und Flavone beträchtliche Lücken gelassen hat, da die Materialbeschaffung meist Schwierigkeiten bereitet. Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden zwei Synthesen, die in ihrer Ergänzung die Benzopyrone leicht zugänglich machen, da sie allgemein anwendbar und ergiebig sind.

A. Über die Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart ihrer Salze auf o-Acyl-phenole.

In einer kurzen Mitteilung[2]) berichtete der eine von uns, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf einige *o-Aceto-phenole* jeweilig ein Gemisch des entsprechenden *Chromons* und *Cumarins* entsteht. Bei einer analogen Kondensation, die von Nagai und Tahara[3]) aufgefunden und von v. Kostanecki[4]) aufgeklärt wurde, ohne daß es gelang, sie auf andere o-Aceto-phenole zu übertragen, hatte dieser Forscher festgestellt, daß sich neben dem Cumarin ein *3-Aceto-chromon* bildet, dessen Konstitution er beweisen konnte.

Da sich die Acetylgruppe mit alkalischen Medien unter Bildung des zugehörigen Chromons leicht abspaltet[5]), und da bei den neuen Kondensationen die Reaktionsprodukte zur Trennung mit *Natriumalkoholat*[6]) behandelt wurden, blieb die Möglich-

[1]) Als Habilitationsschrift bei der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg eingereicht.

[2]) B. 57, 88 (1924).

[3]) B. 25, 1284 (1892).

[4]) B. 34, 102 (1901).

[5]) B. 34, 102 (1901).

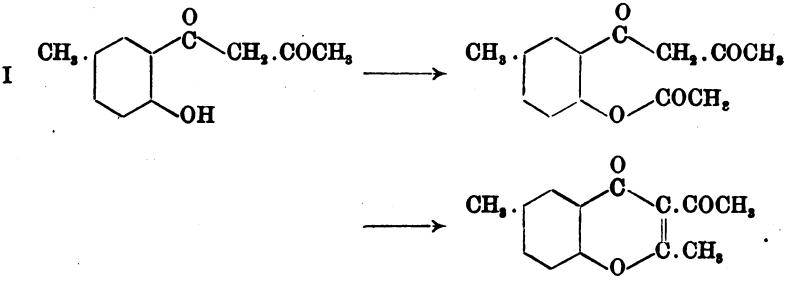
[6]) B. 57, 88 (1924).

Digitized by Google

keit noch offen, daß auch in diesen Fällen neben den Cumarinen statt der *Chromone* sich 3-Aceto-chromone gebildet haben.

Aus Gründen der Materialbeschaffung übertrug man die Untersuchungen auf das *p-Kresol.* Da das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das o-Aceto-p-kresol erhaltene Reaktionsgemisch sich nicht durch fraktionierte Krystallisation zerlegen ließ, mußte man zu chemischen Trennungsmitteln greifen, die das mögliche *2,6-Dimethyl-3-aceto-chromon* nicht abbauen.

Um die Eigenschaften dieses Körpers zu studieren, mußte man sich nach einer Darstellungsmethode umsehen, da 3-Aceto-chromone bisher nur in zwei Spezialfällen[1] [2]) erhalten worden sind. Man fand eine allgemein verwendbare Synthese in der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf *o-Oxyphenyl-1,3-diketone*:



Es zeigte sich, daß das gebildete Aceto-chromon, dessen Konstitution durch Abbau mit Sodalösung zum *2,6-Dimethyl-chromon* und durch Analysen sichergestellt wurde, trotz seiner CO.C.CO-Gruppe wie das zugehörige Chromon sich ziemlich passiv gegenüber Ketonreagenzien verhält. Nur gegenüber *Hydroxylamin* zeigt es eine auffallende Reaktionsfähigkeit, da es schon in essigsaurer Lösung in wenigen Minuten ein Gemisch eines *Mono- und Dioxims* bildet, das sich mit Benzol leicht trennen läßt. Das *2,6-Dimethyl-chromon* oximiert sich demgegenüber nur in alkalischer Lösung.

Als man die Oximierung in essigsaurer Lösung auf das Reaktionsgemisch S übertrug, erhielt man als alkalilösliche

[1]) B. **34**, 102 (1901). [2]) B. **54**, 2306 (1921).

Digitized by Google

Produkte das *Mono- und Dioxim des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons* in einer Ausbeute von 51 Proc., womit die Anwesenheit dieses Körpers im Kondensat bewiesen ist.

Leider läßt sich aus dem Monoxim nicht das zugehörige Aceto-chromon regenerieren, während das Dioxim bei der Behandlung mit Säure unter Abspaltung einer Oximgruppe das stereoisomere Monoxim des Acetochromons bildet. Über diese in mehrfacher Beziehung interessanten Oxime sind eingehende Untersuchungen im Gange.

Der Rückstand, der nach der Abtrennung der Oxime aus dem Reaktionsgemisch verblieb, war nicht einheitlich und ließ sich mittels der Natriumalkoholat-methode in das *2,6-Dimethylchromon* und *4,6-Dimethylcumarin* zerlegen.

Eine ausgezeichnete Methode der Trennung der Chromone von den Cumarinen fand man in der Fähigkeit jener, *Oxoniumsalze*[1]) zu bilden. Beim Sättigen der ätherischen Lösung des Gemisches mit Salzsäuregas fällt das Oxoniumsalz des Chromons aus, das sich mit Sodalösung schnell zum Chromon zersetzt. Man erhielt so das *2,6-Dimethylchromon* in einer Ausbeute von 16 Proc., während das *4,6-Dimethyl-cumarin* nach dem Verjagen des Athers aus dem Filtrat mit 24 Proc. Ausbeute verblieb. Da das Aceto-chromon — offenbar unter dem Einfluß der „sauren" Acetylgruppe — kein Oxoniumsalz liefert, kann man das Chromon auch in Gegenwart des Aceto-chromons mit ätherischer Salzsäure ausscheiden.[2])

Hatte man damit die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches qualitativ und annähernd quantitativ festgelegt, so schritt man jetzt zur

1. Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Am einfachsten ließ sich die Frage nach der Chromonbildung beantworten. Zwei Möglichkeiten kommen für die Ein-

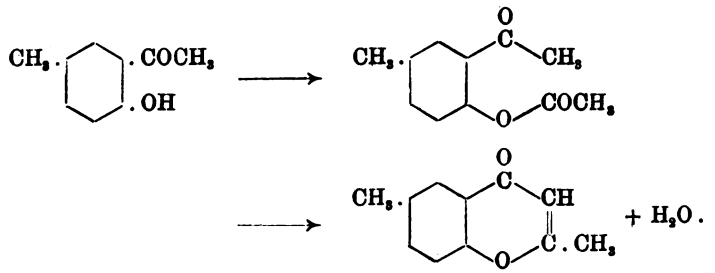
[1]) A. 376, 229 (1910); B. 46, 2018 (1913).

[2]) Für die *praktische Verwertung* der Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Synthese in diesem und anderem Falle wird man das Gemisch S mit Sodalösung kochen, um das enthaltene Aceto-chromon in das Chromon zu überführen, und jetzt das Chromon-Cumarin-Gemisch mit ätherischer Salzsäure in seine Komponenten zerlegen. Bei der Durchführung dieser Methode erhielt man neben den 24 Proc. *4,6-Dimethyl-cumarin* das *2,6-Dimethyl-chromon* in einer Ausbeute von 50 Proc.

Digitized by Google

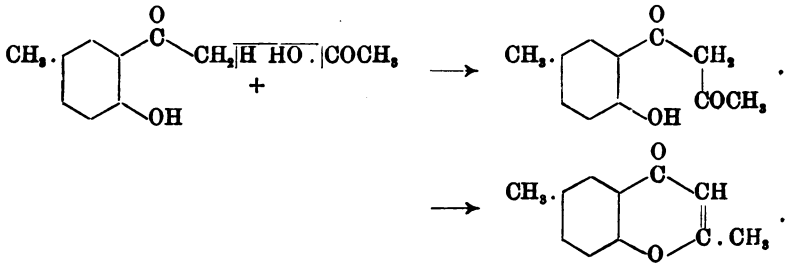
wirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das o-Aceto-p-kresol in Betracht. Entweder bildet sich intermediär der *Ester des o-Aceto-p-kresols*, und dieser liefert unter Wasseraustritt das *2,6-Dimethyl-chromon*:

II



Oder es entsteht zunächst ein *1,3-Diketon*, das durch Wasserabgabe in das Chromon übergeht:

III



Obwohl Diketon-Kondensationen dieser Art nicht bekannt sind, mußte man diese Möglichkeit berücksichtigen, zumal bei der Darstellung des *2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons* (I) über das *o-Acetylaceto-p-kresol* auch das *2,6-Dimethyl-chromon* als Nebenprodukt auftritt.

Um die Möglichkeit der Diketonbildung zu prüfen, erhitzte man tagelang den *Methyläther des 2-Aceto-3,5-dimethyl-phenols*[1]) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Man erhielt nicht die Spur eines alkalilöslichen Produktes, vielmehr resultierte das fast reine Ausgangsprodukt.

Damit bleibt für die Chromonbildung die Kondensation über den Ester des o-Aceto-phenols im Sinne des Schemas II. Da-

[1]) Den Äther *dieses* Phenols, da er fest ist und da das freie Phenol besonders leicht die Chromonkondensation eingeht.

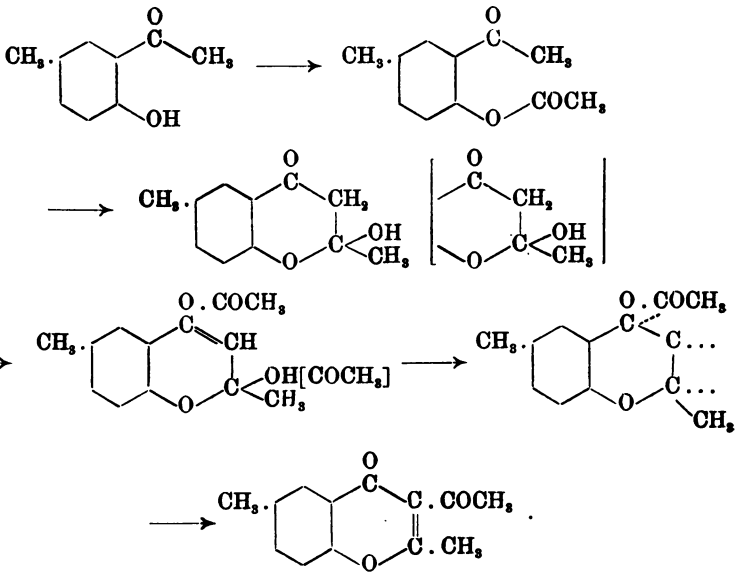
Digitized by Google

durch, daß man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf den dargestellten *Ester des o-Aceto-phenols* den gleichen Kondensationsverlauf wie beim freien o-Acetophenol feststellte, ließ sich der Reaktionsverlauf II bestätigen.

Schwieriger gestaltete sich die Aufklärung der Acetochromonbildung aus dem o-Aceto-p-kresol.

Die Auffassung Schneiders[1]), daß jenes aus dem entsprechenden Chromon durch Einfügung einer Acetylgruppe entsteht, ließ sich leicht widerlegen. Nach dreitägigem Kochen des *2,6-Dimethyl-chromons* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt man das nur wenig verschmierte Ausgangsprodukt zurück.

Unter anderem besteht die Möglichkeit, daß das o-Aceto-p-kresol nach seiner Veresterung das *2,6-Dimethyl-2-oxy-chromanon* bildet, das zu einem Teil unter Wasserabspaltung das *2,6-Dimethyl-chromon* liefert und zum anderen Teil über Zwischenphasen in das *2,6-Dimethyl-3-aceto-chromon* übergeht:

IV 

Als man versuchte, zu dem *2-Oxy-chromanon* zu gelangen,

[1]) B. **54**, 2302 (1921).

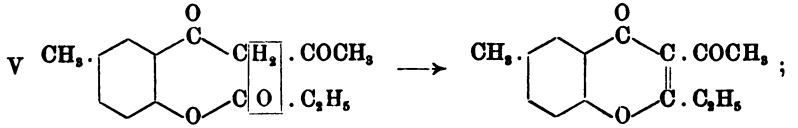
Digitized by Google

erhielt man, selbst unter Einhaltung milder Bedingungen, das Wasserabspaltungsprodukt, das *2,6-Dimethyl-chromon.*[1])

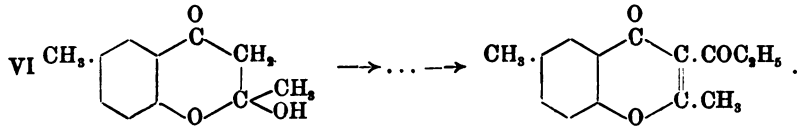
Doch gelang der Beweis, daß die Aceto-chromonbildung über das 2-Oxy-chromanon verläuft, auf indirektem Wege durch Aufklärung der Aceto-chromonbildung aus dem o-Oxyphenyl-1,3-diketon.

So einleuchtend seine Entstehung aus dem intermediären Ester des o-Oxyphenyl-1,3-diketons (I) erscheint, mußte man seine Bildung über das 2-Oxy-chromanon berücksichtigen.

Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ließ sich eindeutig durch Erhitzen des *o-Acetylaceto-p-kresols mit Propionsäureanhydrid* und *Natriumpropionat* herbeiführen. Über den intermediären Ester mußte sich das *3-Aceto-2-äthyl-6-methyl-chromon* bilden:

V 

über das 2-Oxy-chromanon dagegen das *3-Propionyl-2,6-dimethyl-chromon*:

VI 

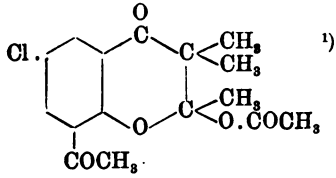
Mit kochender Sodalösung mußte das eine der Isomeren das *2-Äthyl-6-methyl-chromon,* das andere das *2,6-Dimethyl-chromon* liefern. Da man das Letztere erhielt, ist die Bildung der Acylchromone über die entsprechenden 2-Oxy-chromanone streng bewiesen. Es ist also Gleichung I im Sinne der Gleichung VI zu berichtigen.

Schließlich gelang es, ein 2-Oxy-chromanon darzustellen, indem man die Wasserabspaltung durch Fixierung der Wasserstoffatome, die durch Methylgruppen ersetzt wurden, verhinderte. Ausgehend vom *2-Isobutyro-4-chlor-phenol* gelangte man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum *Acetat* des *2-Oxy-2,3,3-trimethyl-6-chlor-8-aceto-chromanons*:

[1]) Vgl. den Versuchsteil und Fritz Bangert, Diss. Marburg 1925.

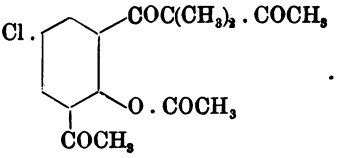
Digitized by Google

VII



[1])

VIIa



Mit heißer Natronlauge zersetzt sich dieser Körper ähnsich den Chromonen in *3-Aceto-5-chlor-salicylsäure* und *Methyl-isopropyl-keton*, woraus folgt, daß bei der 2-Oxy-chromanonbildung merkwürdigerweise eine Acetylgruppe in den Benzolring gewandert ist.

War damit die Oxy-chromanonbildung als Zwischenphase bei der Aceto-chromon-Darstellung aus dem o-Aceto-p-kresol sicher gestellt, so lassen sich für die weiteren Glieder der Reaktion (IV) Wahrscheinlichkeitsargumente anführen.

Die Wasserabspaltung aus dem *2-Oxy-2,6-dimethyl-chromanon* führt zum *2,6-Dimethyl-chromon*, das sich — wie bewiesen — nicht in das 3-Acetochromon verwandeln läßt. Doch kann man nach neueren Anschauungen die Frage aufwerfen, ob nicht das Dimethyl-chromon im Augenblicke der Wasserabspaltung, also in statu nascendi eine Aceto-chromon-bildung gestattet. Dann sollte man aber erwarten, daß sich bei Wasserabspaltungen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hier und da ähnliche Acetoderivate bilden; eine Überlegung, die durch die Tatsachen widerlegt wird. So hat man bei den zahllosen *Perkinschen Synthesen*, die bisher durchgeführt sind, immer nur eine Wasserabspaltung aus der intermediären Phenyl-milchsäure unter Bildung der zugehörigen Zimtsäure beobachtet.

Es bleiben dann noch für die Aceto-chromonbildung folgende Möglichkeiten: Entweder direkte Substitution des einen Wasserstoffatoms in der 3. Stellung durch eine Acetylgruppe und nachfolgende Wasserabspaltung unter Bildung des 3-Aceto-chromons, eine Reaktion, die unbekannt ist und als unwahrscheinlich übergangen werden kann. Oder eine *Enolisation* im Pyronring, die durchaus einleuchtet, da sich in γ-Stellung zur Carbonylgruppe eine zweite acetalartig besetzte Carbonylgruppe

[1]) Die Bildung des isomeren *Acetates des 2-Acetyl-isobutyro-4-chlor-6-aceto-phenols* (VIIa) ist unmöglich, da das *Isobutyrobenzol* analog dem Methyläther des 2-Aceto-3,5-dimethyl-phenols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat keine 1,3-Diketon-bildung eingeht.

Digitized by Google

(vgl. S. 159) befindet, bei gleichzeitiger *Acetylierung* der Enolgruppe.[1])

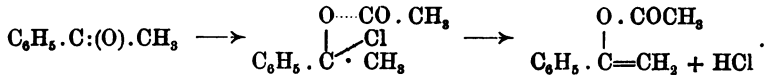
Eine ähnliche Reaktion beobachtete man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das *4-Chlorcumaranon*; es bildet sich unter Enolisation der Ketogruppe das *Acetat* des *3-Oxy-4-chlor-cumarons*[2]), auf das noch zurückzukommen ist. Da dieser Körper sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht in das *2-Aceto-4-chlorcumaranon* umlagert, wird man diese an sich schon unwahrscheinliche Reaktion der Acetylwanderung unter diesen Bedingungen auch beim Übergang des 2-Oxy-chromanons in das 3-Aceto-chromon nicht annehmen.

Es bleibt demnach als weiterer Schritt (IV) die Wasserabspaltung, wobei ein labiles Gebilde mit einer cumulierten Doppelbindung entsteht. Dieses lagert sich sofort in das stabile *3-Aceto-2,6-dimethyl-chromon* um; die Acetylgruppe springt dabei an das benachbarte Kohlenstoffatom, das nach der Thieleschen Theorie den größten freien Affinitätsbetrag (IV) besitzt.

Unbenommen bleibt es, sich nach Art der *Keto–Enol-tautomerie* auch beim 2-Oxy-chromanon einen Teil enolisiert zu denken, zumal v. Auwers[3]) eine vollständige Enolisation im geöffneten Ring, beim *Methyläther des 2-Acetylaceto-4-methylphenols*, nachgewiesen hat. Dann liegt aber eine Addition des

---

[1]) Folgt man der Werner-Fischerschen Auffassung, daß einer Substitution stets eine Addition vorausgeht, so hat man sich auch bei der *Enolester*-bildung zunächst ein Anlagerungsprodukt vorzustellen, z. B.:

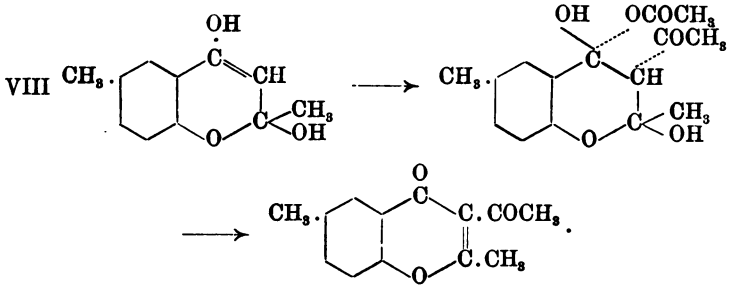


Dabei hängt die Geschwindigkeit der Salzsäureabspaltung zweifellos von der Beweglichkeit des H-Atoms am Nachbarkohlenstoff ab, das beim 2-Oxychromanon infolge der Mittelstellung des 3-Kohlenstoffatoms zwischen den ungesättigten Carbonylgruppen — die große Valenzbeträge beanspruchen — besonders locker sitzt. Die Enolisation ist demnach erst eine *Folge* der Veresterung. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid hat man natürlich eine $H.OOC.CH_3$-Abspaltung anzunehmen. Doch findet sich ein Analogon der HCl-Abspaltung in der Bildung des *2-Methyl-3-aceto-6-chlorchromons* bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das *2-Aceto-4-chlorphenol* (S. 194).

[2]) A. 421, 89 (1920). [3]) A. 421, 40 (1920).

Digitized by Google

Essigsäureanhydrids an die vorliegende Doppelbindung nahe mit der nachfolgenden Abspaltung der Essigsäure und des Wassers unter Bildung des 3-Aceto-chromons:



Ob beide Reaktionen nebeneinander laufen oder ob einer der Vorzug zu erteilen ist, dürfte schwer zu entscheiden sein, da ähnlich den Claisenschen Versuchen[1]) am *Acetessigester* die Beantwortung einer Frage zwei neue Fragen aufwirft.

Da bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das o-Aceto-p-kresol einerseits und das o-Acetylaceto-p-kresol andererseits das *3-Aceto-2,6-dimethyl-chromon* und das *2,6-Dimethyl-chromon* in gleichen Mengenverhältnissen (etwa 8:1) entstehen, da ferner die Bildung des 2,6-Dimethylchromons aus dem o-Acetylaceto-p-kresol nur über das 2-Oxychromanon gehen kann, ist das gleiche Zwischenprodukt auch bei seiner Bildung aus dem o-Aceto-p-kresol anzunehmen.

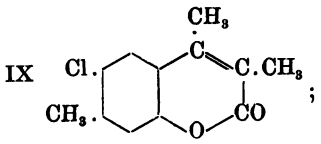
Schließlich blieb noch die Bildung des *4,6-Dimethyl-cumarins* bei der Behandlung des *o-Aceto-p-kresols* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat aufzuklären. v. Kostanecki[2]) nimmt an, daß nach Art der Perkinschen Reaktion eine o-Oxy-zimtsäure, mit anderen Worten eine *Cumarinsäure* entsteht, die den Lactonring schließt. Demgegenüber besteht als zweite Möglichkeit, daß auch der Benzo-α-pyronring sich aus dem intermediären *Ester des o-Aceto-phenols* bildet.

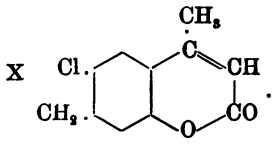
Zur Entscheidung erhitzte man das *Acetat des 2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols* mit *Propionsäureanhydrid* und *Natriumpropionat.* Nach der Auffassung von v. Kostanecki mußte

[1]) B. **33**, 1242, 3778 (1901); B. **45**, 3157 (1912).
[2]) B. **34**, 102 (1902).

Digitized by Google

man dann das *3,4,7-Trimethyl-6-chlor-cumarin* IX erhalten, im anderen Falle das *4,7-Dimethyl-6-chlor-cumarin* X:





Allerdings mußte man eine Umesterung des *Acetates des 2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols* in das *Propionat* in Rechnung ziehen. Dann konnte der Versuch keine Entscheidung bringen, da aus beiden Gleichungen (IX und X) das *3,4,7-Trimethyl-6-chlor-cumarin* resultieren würde. Während sich nun aus dem Acetat des o-Aceto-phenols neben dem Cumarin das *2,7-Dimethyl-6-chlor-chromon*[1]) bildet, liefert das Propionat das *2-Äthyl-7-methyl-6-chlor-chromon.*[1]) Also konnte das entstandene Chromon die Frage nach der Umesterung beantworten.

Da bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die geeigneten Trennungsmittel noch nicht zu Gebote standen, untersuchte man die Zersetzungsprodukte bei der Einwirkung von Natronlauge. Man isolierte das *3,4,7-Trimethyl-6-chlor-cumarin*; da man aber daneben die *4-Methyl-5-chlor-salicylsäure* und das *Methyl-äthyl-keton* — die Zerfallsprodukte des *2-Äthyl-7-methyl-6-chlor-chromons* — feststellte, war also eine Umesterung vor sich gegangen, die man *direkt* durch Umwandlung des *Acetates* des *2-Methyl-4-aceto-phenols* in das *Propionat* nachwies. Demzufolge bleibt uns das Trimethyl-cumarin die geforderte Antwort schuldig.

Wenn v. Kostanecki recht hat, dann muß auch der *Methyläther* des *2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols* die Perkinsche Reaktion eingehen und die *2-Methoxy-β,4-dimethyl-5-chlor-zimtsäure* beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefern. Bei der praktischen Durchführung erhielt man aber das unveränderte Ausgangsprodukt, was nicht wundernehmen kann, da bekanntlich trotz wiederholter Versuche die Zimtsäurekondensation mit Phenyl-ketonen versagte.[2])

---

[1]) Natürlich auch die entsprechende Acyl-chromone nach IV.

[2]) Houben-Weyl, 3, 686 (1923).

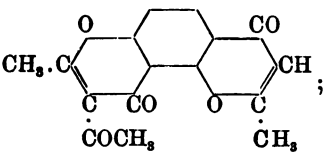
Digitized by Google

Demnach bleibt für die Cumarinbildung als einzige Möglichkeit die Kondensation über den Ester des o-Aceto-phenols, wobei es nahe liegt, wie bei der Chromonbildung ein ketolähnliches Zwischenprodukt anzunehmen.

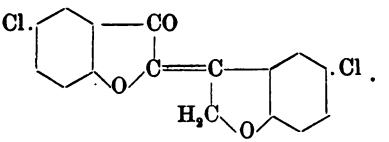
2. Gültigkeit der Chromon-Cumarin-synthese.

Als man zur praktischen Auswertung der beschriebenen Kondensation eine Reihe von o-Aceto-phenolen und zwei o-Aceto-naphtole der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterwarf, stellte sich heraus, daß alle Phenole ohne Ausnahme sich kondensieren lassen in einer Zeit, die in dem Intervall von 4 bis 25 Stunden wechselt. Auch der einfachste Vertreter, das *2-Aceto-phenol*, um das sich Tahara[1]) vergeblich bemühte, schließt sich nicht aus. Dabei beobachtete man, daß die Phenole mit ungesättigten Substituenten (Cl, NO_2, OH) die Reaktionen leichter eingehen, während die Cumarinbildung zurücktritt.

Vom *Resorcin* ausgehend gelang auch die Darstellung eines der bisher unbekannten *Benzo-di-[γ-pyrone]*. Das *Acetat des 2-Methyl-7-oxy-chromons*[2]) ließ sich mittels Aluminiumchlorid nach Fries[3]) in das *2-Methyl-7-oxy-8-aceto-chromon* verwandeln. Daß bei der Verschiebung die Acetylgruppe in die 8-Stellung und nicht in die 6-Stellung gewandert ist, beweist das Zersetzungsprodukt bei der üblichen Aufspaltung des Chromons mit alkoholischem Alkali. Man erhält ein Diaceto-resorcin, das mit dem bekannten *4,6-Diaceto-1,3-dioxy-benzol*[4]) nicht identisch ist; also muß ihm die Konstition des *2,6-Diaceto-1,3-dioxy-benzols* zukommen. Als man das *2-Methyl-7-oxy-8-aceto-chromon* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelte, erhielt man schließlich das *α,α'-Dimethyl-β'-aceto-benzo-di-[γ-pyron]* (XI):



XI



XII

[1]) B. **25**, 1284 (1892).
[2]) B. **34**, 102 (1901).
[3]) B. **41**, 4272 (1908).
[4]) Bl. [3] **6**, 152 (1891).

Digitized by Google

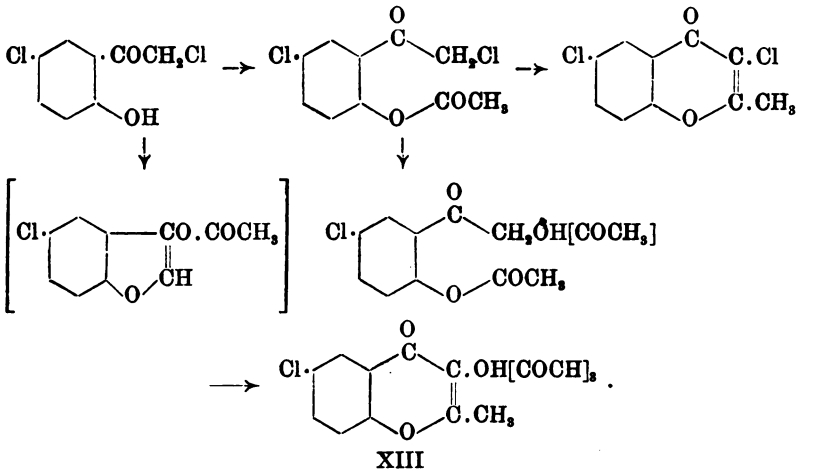
Um zu 3-substituierten Chromonen zu gelangen, kondensierte man die entsprechende o-Acyl-phenole mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es ergab sich, daß durchweg sich das Chromon in fast theoretischer Ausbeute bildet, da bei der schnellen Umsetzung kein Cumarin entsteht und die Acylchromon-bildung durch den Substituenten in 3-Stellung verhindert wird; so erhält man in glatt verlaufender Reaktion *3-Phenyl-chromone*. Aber auch *Flavone* (2-Phenyl-chromone) lassen sich leicht gewinnen, namentlich die 3-substituierten, wenn man für die Kondensation mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat arbeitet. Durch Einwirkung dieses Kondensationsmittels auf o-[Phenyl-aceto]-phenole erhält man quantitativ die *2,3-Diphenyl-chromone*, die bisher noch unbekannt waren.

Als man aber *o-Chloraceto-phenole* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzte, resultierte ein Körpergemisch. Da bei der Einwirkung von Natriumacetat auf o-Chloraceto-phenole in alkoholischer Lösung Cumaranone entstehen, war diese Reaktion zu berücksichtigen. Man behandelte daher das auf diesem Wege dargestellte *4-Chlor-cumaranon*[1]) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei man das *Acetat des 3-Oxy-4-chlor-cumarons* bekam, wie die Analyse und das Verhalten des Körpers zeigten. So ließ er sich mit konz. Schwefelsäure unter Verseifung der Estergruppe in das 4-Chlor-cumaranon zurückverwandeln; dagegen mit verdünnten Säuren entstand eine rote Substanz, die ihren Eigenschaften nach als das *2-Keto-1,2'-dehydro-1,2'-di*[*4-chlor-cumaran*] XII erkannt wurde; ein nach Fries[2]) gewonnenes Vergleichspräparat erwies sich als identisch mit dem roten Körper.

Als man jetzt das oben erhaltene Gemisch analog mit Säuren behandelte, ließ es sich bei der Digestion mit Natronlauge in 2 Komponenten zerlegen, in das *2-Methyl-3,6-dichlor-chromon* und das *2-Methyl-3-oxy-6-chlor-chromon*; cumaronähnliche Produkte lagen im Gemisch nicht vor. Da das *2-Methyl-3,6-dichlor-chromon* beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert bleibt, hat der Austausch des 3-Chlorsubstituenten gegen die Hydroxylgruppe bereits vor dem Ringschluß stattgefunden, wie es das zusammenfassende Schema XIII zum Ausdruck bringt:

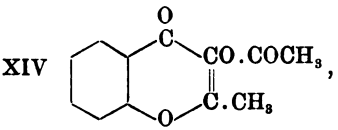
[1]) A. 405, 370 (1914). [2]) B. 44, 114 (1911).

Digitized by Google



XIII

Da der Bromsubstituent allgemein reaktionsfähiger als das Chloratom ist, unterwarf man auch das *o-[Bromaceto]-phenol* der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und erhielt in der Tat als einheitliches Produkt den *Ester des Chromonols*



XIV

womit auch diese Körperklasse leicht und in guter Ausbeute zugänglich gemacht ist.[1])

Auch 2-substituierte Chromone lassen sich glatt gewinnen, wenn man die 3-Stellung (z. B. durch eine Methylgruppe) besetzt. Man hoffte, aus den zugehörigen Estern der o-Acyl-phenole mit ein und demselben Kondensationsmittel Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Wasserabspaltung zum Pyronring durchführen zu können. Aber regelmäßig trat *Umesterung* ein, so daß man z. B. aus dem *Propionat* des *2-Propionyl-4-chlor-phenols* einheitlich das *2,3-Dimethyl-6-chlor-chromon* statt des *2-Äthyl-3-methyl-6-chlor-chromons* bekam.[2])

[1]) Vgl. die weniger brauchbare Methode von Allan (Ch. Soc. 125, 2192 [1924]), die nach der ersten Veröffentlichung des einen von uns (B. 57, 88 [1924]) erschien.

[2]) Über den Ersatz des Natriumacetates durch andere Kondensationsmittel, s. S. 200.

Digitized by Google

Über die Darstellung der *3- und 4-Phenyl-cumarine* sowie der 3,4-Diphenyl-cumarine, die sich ebenfalls leicht und ergiebig synthetisieren lassen, vgl. den Versuchsteil.

Man sieht, daß die beschriebene Kondensationsmethode zahlreicher Variationen fähig ist. Für die Darstellung der Benzo-γ-pyrone mit nicht substituierter 3-Stelle, die zu ihrer Gewinnung erst aus einem Gemisch isoliert werden müssen, ergab sich eine recht brauchbare Methode in der

B. Einwirkung von Säureestern und Natrium auf o-Aceto-phenole.

Der eine von uns hatte gefunden[1]), daß bei der Einwirkung von *Essigsäureester* auf *o-Aceto-phenole* bei Gegenwart von *Natrium* sich überraschend leicht o-Acetylaceto-phenole bilden, die bei der Behandlung mit Säuren momentan den Pyronring schließen. Untersuchungen zeigten, daß diese Claisensche Kondensation allgemeiner Anwendung fähig ist; nur Phenole mit ungesättigten Substituenten setzen Schwierigkeiten entgegen.

Bei der Einwirkung von *Ameisensäureester* auf o-Acetophenole gelangt man zu den entsprechenden Oxymethylenderivaten, die mit Säuren Chromone mit unbesetzter 2- und 3-Stellung liefern.

Mit den höheren homologen Estern stellte man 2-substituierte Chromone her, deren Ausbeuten aber noch zu wünschen übrig lassen.

Wichtig ist die Gewinnung der o-Oxyphenyl-1,3-diketone, da sie mit Säureanhydriden und ihren Salzen glatt die zugehörigen *Acyl-chromone* liefern (VI).[2])

Da mit Hilfe dieser beschriebenen Synthesen die Benzo-γ-pyrone leicht zu gewinnen sind, gehen wir daran, Untersuchungen über Chromone, die z. T. aus Gründen der Materialbeschaffung liegen bleiben mußten, teils aufzunehmen, teils zu ergänzen. Über ihre Ergebnisse wird später in anderem Zusammenhange zu berichten sein.

---

[1]) B. 57, 88 (1924).

[2]) In Einzelheiten sei auf den Versuchsteil hingewiesen.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. Benzo-γ-pyrone mit wechselnden Substituenten im Benzolring.

a) Darstellung der 2-Methyl-chromone und 2-Methyl-3-aceto-chromone aus o-Acetylaceto-phenolen.

In allgemeiner Arbeitsweise stellt man die o-Aceto-phenole durch Verbacken der entsprechenden Phenolacetate mit Aluminiumchlorid dar. Jene lassen sich dann durch Einwirkung von Essigester und Natrium in die o-Acetylaceto-phenole überführen, die beim Behandeln mit Säuren 2-Methyl-chromone, beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dagegen 2-Methyl-3-aceto-chromone neben einer geringen Menge 2-Methyl-chromon liefern.

2-Acetylaceto-phenol.

Zu einer Lösung von 10 g *2-Aceto-phenol*[1]) in 30 ccm Essigester[2]) in einem geräumigen Kolben gibt man 4 g in dünne Scheiben geschnittenes Natrium und verschließt den Kolben mit einem gut wirkenden Kühler. Hat die anfänglich stürmische Reaktion nachgelassen, dann hält man die Flüssigkeit im gelinden Sieden, bis die voluminöse Ausscheidung des Natriumphenolates sich in eine feine körnige Masse verwandelt hat und das Natrium verschwunden ist, was nach ungefähr 4 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes verreibt man ihn mit Äther, saugt den gelblichen Krystallbrei ab und wäscht mit Äther nach. Nach gründlichem Verreiben dieses Phenolates mit Essigsäure, Absaugen und Nachwaschen der jetzt farblosen Krystallmasse erhält man das 1,3-Diketon in einer Ausbeute von 65 Proc. Aus Benzol umkrystallisiert bildet es farblose, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 90,5—91,5°.

0,1252 g Subst.: 0,3107 g CO_2, 0,0648 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber. C 67,4	H 5,7
	Gef. „ 67,7	„ 5,8.

Unlöslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

---

[1]) B. 55, 1748 (1922).

[2]) Es genügt, wenn man den käuflichen Essigester über Chlorcalcium und wenig calcinierter Soda 2 bis 3 Tage stehen läßt, ihn filtriert und über Chlorcalcium aufbewahrt.

Digitized by Google

2-Methyl-chromon.

Das *2-Acetylaceto-phenol* läßt sich leicht in das 2-Methylchromon[1]) überführen, wenn man es in konzentrierter Schwefelsäure löst und darauf mit Wasser ausspritzt, oder wenn man es in einer Lösung von Eisessig unter Zugabe einiger Tropfen einer Mineralsäure[2]) aufkocht. Ausbeute quantitativ.

2-Methyl-3-aceto-chromon.

Kocht man das *2-Acetylaceto-phenol* mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat etwa 2 Minuten und zersetzt die noch heiße Lösung durch vorsichtiges Zuspritzen von Wasser, so krystallisiert das *2-Methyl-3-aceto-chromon* aus der verdünnten Essigsäure aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol läßt sich das beigemengte, leichter lösliche *2-Methylchromon* entfernen. Derbe Nadeln vom Schmelzp. 88,5—89,5°. Ausbeute 85 Proc.

0,1569 g Subst.: 0,4095 g CO_2, 0,0711 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_3$	Ber. C 71,3	H 5,0
	Gef. „ 71,2	„ 5,1.

Kaum löslich in Benzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton.

Durch einstündiges Kochen mit 2 n-Sodalösung läßt es sich unter Abspaltung der Acetylgruppe in das *2-Methyl-chromon* überführen.[3])

2-Acetylaceto-6-methyl-phenol.[4])

20 g *2-Aceto-6-methyl-phenol* in 60 ccm Essigester bilden mit 8 g Natrium (s. o.) nach etwa 4stündigem Kochen eine klare, rote Lösung. Nach mehrstündigem Stehen gießt man sie in überschüssige, verdünnte Essigsäure und saugt einen Luftstrom hindurch, wobei das 1,3-Diketon in Form derber Krystalle zur Abscheidung gelangt. Nach dem Absaugen wäscht man

---

[1]) B. 33, 1999 (1900).

[2]) Aus kochendem *reinem* Eisessig gewinnt man das unveränderte Ausgangsprodukt.

[3]) Analog den übrigen 3-Aceto-chromonen.

[4]) B. 58, 21 (1925). Vorschrift hier wiederholt als wichtiges Musterbeispiel für die Aufarbeitung der roten Lösungen.

Digitized by Google

sie noch feucht(!) mit wenig Benzol und hinterher mit Petroläther. Auf diese Weise erhält man die weißen, fast analysenreinen Krystalle des 2-Acetylaceto-6-methyl-phenols in einer Ausbeute von 85—90 Proc. Aus verdünntem Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 85—86°.

2,8-Dimethyl-chromon.[1])

Aus dem *2-Acetylaceto-6-methyl-phenol* in theoretischer Ausbeute. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln vom Schmelzp. 111—112°.

2-Acetylaceto-5-methyl-phenol.

Nach der beim 2-Acetylaceto-phenol angegebenen Vorschrift erhält man aus dem *2-Aceto-5-methyl-phenol*[2]) das *2-Acetylaceto-5-methyl-phenol* in einer Ausbeute von 60 Proc. Aus Benzol liefert es farblose, flache Nadeln vom Schmelzp. 76—77°.

0,1506 g Subst.: 0,3786 g CO_2, 0,0856 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$	Ber. C 68,7	H 6,3
	Gef. „ 68,6	„ 6,4.

Unlöslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

2,7-Dimethyl-chromon.

Aus dem *2-Acetylaceto-5-methyl-phenol* in theoretischer Ausbeute. Aus Schwerbenzin erhält man farblose, derbe Nadeln vom Schmelzp. 97,5—98,5°. Siedep.$_{15\,mm}$ 192—193°.

0,1416 g Subst.: 0,3927 g CO_2, 0,0729 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_2$	Ber. C 75,8	H 5,8
	Gef. „ 75,7	„ 5,8.

Unlöslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Äther.

Da das *2,7-Dimethyl-chromon* beim Kochen mit Natronlauge sich in die *4-Methyl-salicylsäure*[3]) und Aceton spaltet, ist damit die bisher noch unbewiesene 2-Stellung der Acetylgruppe im *2-Aceto-5-methyl-phenol* festgelegt.

2,7-Dimethyl-3-aceto-chromon.

Aus dem *2-Acetylaceto-5-methyl-phenol* dargestellt in einer Ausbeute von 85—90 Proc. Beim Umkrystallisieren aus Schwerbenzin farblose, lange Nadeln vom Schmelzp. 107,5—108,5°.

---

[1]) B. 47, 698 (1914). [2]) Ch. W. 1, 445 (1904); C. 1904, 1597.
[3]) B. 6, 324 (1873).

Digitized by Google

0,1338 g Subst.: 0,3544 g CO_2, 0,0701 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$	Ber. C 72,2	H 5,6
	Gef. „ 72,3	„ 5,9.

Unlöslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

2,6-Dimethyl-3-aceto-chromon.

Aus dem *2-Acetylaceto-4-methyl-phenol* in einer Ausbeute von 85 bis 90 Proc. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, derbe Nadeln, die bei 114,5—115,5° schmelzen.

0,1256 g Subst.: 0,3310 g CO_2, 0,0651 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$	Ber. C 72,2	H 5,6
	Gef. „ 71,9	„ 5,8.

Unlöslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

2-Acetylaceto-3,5-dimethyl-phenol.

Nach der beim 2-Acetylaceto-6-methyl-phenol angegebenen Vorschrift erhält man aus dem *2-Aceto-3,5-dimethyl-phenol*[1]) das *2-Acetylaceto-3,5-dimethyl-phenol* in einer Ausbeute von 75—80 Proc. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol bildet es farblose, derbe Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117°.

0,1546 g Subst.: 0,3964 g CO_2, 0,0957 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$	Ber. C 69,9	H 6,8
	Gef. „ 69,9	„ 6,9.

Kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

2,5,7-Trimethyl-chromon.

Aus dem *2-Acethyl-aceto-3,5-dimethyl-phenol* in fast quantitativer Ausbeute. Für die Analyse destilliert man das Chromon (Siedep.$_{15\,mm}$ 177°) und erhält beim Umkrystallisieren aus Schwerbenzin farblose, derbe Nadeln vom Schmelzp. 55—56°.

0,1544 g Subst.: 0,4318 g CO_2, 0,0921 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_2$	Ber. C 76,6	H 6,4
	Gef. „ 76,3	„ 6,7.

Außer in Petroläther und Benzin in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich.

---

[1]) B. 48, 1698 (1915).

Digitized by Google

2,5,7-Trimethyl-3-aceto-chromon.

Aus dem *2-Acetylaceto-3,5-dimethyl-phenol* in einer Ausbeute von 90 Proc. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Schwerbenzin schmilzt es bei 112—113° und bildet fast farblose, kurze Nadeln.

0,1709 g Subst.: 0,4576 g CO_2, 0,0954 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_3$	Ber. C 73,0	H 6,1
	Gef. „ 73,0	„ 6,2.

Kaum löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

2-Acetylaceto-1-naphtol.

Aus 8 g *2-Aceto-1-naphtol*[1]), 15 g Essigester und 4 g Natrium- erhält man nach der beim 2-Acetylaceto-6-methyl-phenol gegebenen Vorschrift das *2-Acetylaceto-1-naphtol* in einer Ausbeute von 85—90 Proc. Das Auswaschen der Krystallmasse mit Benzol muß hier unterbleiben, da auch die *feuchten* Krystalle sich beträchtlich in dem Waschmittel lösen. Dafür läßt sich das Rohprodukt leicht aus Schwerbenzin umkrystallisieren und man erhält intensiv gelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 110,5 bis 111,5°.

0,1472 g Subst.: 0,3959 g CO_2, 0,0721 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_3$	Ber. C 73,7	H 5,3
	Gef. „ 73,4	„ 5,5.

Kaum löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

2-Methyl-[1,2-naphto-γ-pyron].

Aus dem *2-Acetylaceto-1-naphtol* in theoretischer Ausbeute. Aus Schwerbenzin oder verdünntem Alkohol bildet es farblose Nädelchen vom Schmelzp. 174—174,5°.

0,1381 g Subst.: 0,4033 g CO_2, 0,0569 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2$	Ber. C 80,0	H 4,8
	Gef. „ 79,7	„ 4,6.

Kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton.

---

[1]) B. 47, 3219 (1914).

Digitized by Google

2-Methyl-3-aceto-[1,2-naphto-γ-pyron].

Aus dem *2-Acetylaceto-1-naphtol* in nahezu theoretischer Ausbeute, da in diesem Falle kein 2-Methyl-[1,2-naphto-γ-pyron] als Nebenprodukt auftritt. Es krystallisiert aus Schwerbenzin in farblosen, mikrokrystallinen Nadeln, die bei 143 bis 144° schmelzen.

0,1320 g Subst.: 0,3674 g CO_2, 0,0588 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$	Ber. C 76,2	H 4,8
	Gef. „ 75,9	„ 5,0.

Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

1-Acetylaceto-2-naphtol.

Aus dem *1-Aceto-2-naphtol*[1]) wie sub 2-Acetylaceto-1-naphtol. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Benzol erhält man fast farblose Nadeln, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen.

0,1199 g Subst.: 0,3242 g CO_2, 0,0564 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_3$	Ber. C 73,7	H 5,3
	Gef. „ 73,8	„ 5,3.

Unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

2-Methyl-[2,1-naphto-γ-pyron].[2])

Aus dem *1-Acetylaceto-2-naphtol* in quantitativer Ausbeute. Aus verdünntem Alkohol bildet es glänzende Krystallblättchen mit dem Schmelzpunkt 164°.

2-Methyl-3-aceto-[2,1-naphto-γ-pyron].[2])

Aus dem *1-Acetylaceto-2-naphtol* in guter Ausbeute. Aus konzentriertem Alkohol erhält man farblose[3]) Nadeln vom Schmelzp. 156—157°.

b) Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf o-Aceto-phenole.

Man erhitzt die *o-Aceto-phenole* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei die Kondensationen zu Benzo-γ-pyronen und Benzo-α-pyronen vonstatten gehen. Um sich über den Fortgang und das Ende der Reaktion zu orientieren, entnimmt

[1]) B. 54, 711 (1921). [2]) B. 54, 2306 (1921).
[3]) Schneider (B. 54, 2306 [1921]) fand gelbliche Krystalle.

Digitized by Google

man dem Reaktionsgemisch eine Probe, die man mit 2n-Natronlauge bis zu seiner Lösung kocht. Nach dem Ansäuern und Digerieren des abgesaugten Niederschlages mit 2n-Natronlauge bleibt das Cumarin, das als Cumarinsäure in Lösung ging und beim Ansäuern den Lactonring wieder schloß, ungelöst. Nach dem Absaugen des Cumarins und dem Ansäuern des Filtrates saugt man das Gemisch des o-Acetophenols und der entsprechenden Salicylsäure ab, das man mit Sodalösung in seine Komponenten zerlegen kann. Da das o-Aceto-phenol das Verseifungsprodukt des intermediär gebildeten Esters und die Salicylsäure das Zersetzungsprodukt des Chromons darstellt, läßt sich aus den Mengenverhältnissen beider Körper der Reaktionsverlauf überschauen.[1])

Die Kondensation des 2-Aceto-4-methyl-phenols.[2])

Verbesserte Vorschrift[3]): Eine Lösung von 20 g *2-Aceto-4-methyl-phenol*[4]) in 50 ccm Essigsäureanhydrid hält man nach Zusatz von 20 g Natriumacetat 18—20 Stunden im lebhaften Sieden (Sandbad, Steigrohr), wobei man die Badtemperatur von etwa 160—220° steigen läßt. Nach dem Zersetzen der heißen Lösung mit Wasser nimmt man das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Chloroform auf, schüttelt diese Lösung mit Sodalösung, dann mit Wasser durch und trocknet sie mit Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Chloroforms destilliert man den Rückstand (Sichelkolben) im Vakuum, wobei von 180 bis 220° ein gelbliches Öl übergeht, das alsbald erstarrt. Ein kleiner Vorlauf vor 180° kann verworfen werden. Man erhält so 21 g des Kondensates.

Zur *Trennung* des Reaktionsgemisches gibt man die Lösung von 5 g des Kondensates in 25 ccm Eisessig und die Lösung von 2,5 g *Hydroxylamin-chlorhydrat* und 2,5 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser zusammen und erhitzt das Ganze etwa 3 bis 5 Minuten zum Sieden. Die heiße Lösung gießt man in Wasser und stumpft die Essigsäure zur restlosen Ausfällung mit Soda ab. Aus dem abgesaugten Niederschlag zieht man mit Natron-

[1]) In Ausnahmefällen tritt auch bei der Spaltung des *Chromons* das entsprechende o-Aceto-phenol auf.

[2]) Vorweggenommen, da am eingehendsten untersucht.

[3]) Vgl. B. 57, 92 (1924). [4]) Ph. Ch. 32, 40 (1900).

Digitized by Google

lauge die Oximierungsprodukte aus und erhält nach dem Ansäuern und Absaugen 2,8 g von dem Gemisch des Mon- und Dioxims des Aceto-chromons.[1])

Dieses Gemisch verreibt man trocken mit Benzol und saugt von dem feinkörnig und fast farblos gewordenen Ungelösten ab. Das Filtrat hinterläßt nach dem Verjagen des Benzols einen gelben Krystallbrei, der beim Verreiben mit schwach verdünntem Methylalkohol die fast reinen Krystalle des *Monoxims des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons* in einer Ausbeute von 50 Proc. liefert. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert es in gelben, derben Nadeln vom Schmelzp. 100—100,5°.

0,2117 g Subst.: 11,5 ccm N (12°, 743 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,1 Gef. N 6,3.

Unlöslich in Schwerbenzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

In Natronlauge löst sich das Oxim mit gelber Farbe; einer alkoholischen Eisenchloridlösung erteilt es eine rotviolette Färbung. Alle Versuche, die Oximgruppe unter Rückbildung des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons abzuspalten, scheiterten, da der Körper selbst der zehnstündigen Einwirkung konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr widerstand.

Dioxim des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

Beim Absaugen der benzolischen Lösung des Monoxims des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons hinterbleibt eine feinpulverige Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle das farblose, mikrokrystalline Dioxim liefert; Schmelzp. 222—224° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Ausbeute 30 Proc. des Oximgemisches.

0,1105 g Subst.: 0,2557 g CO_2, 0,0556 g H_2O. — 0,1420 g Subst.: 14,6 ccm N (12°, 737 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 63,4	H 5,7	N 11,4
	Gef. „ 63,1	„ 5,6	„ 11,7.

Schwer löslich in Eisessig, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

---

[1]) Zum gleichen Gemisch gelangt man durch Oximierung des *2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons* unter denselben Versuchsbedingungen.

Digitized by Google

Nach der Abtrennung der alkalischen Lösung des Mon- und Di-oxims des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons hinterbleibt das Gemisch des 2,6-Dimethyl-chromons und des 4,6-Dimethyl-cumarins. Diesen alkaliunlöslichen Rückstand nimmt man nach dem Trocknen in Äther[1]) auf und leitet in das Lösungsmittel Salzsäuregas bis zur Sättigung. Nach dem Absaugen des abgeschiedenen salzsauren Oxoniumsalzes und dem Nachwaschen mit ätherischer Salzsäure erhält man 0,6 g des fast reinen *2,6-Dimethyl-chromons*[2]), wenn man das Oxoniumsalz mit Sodalösung zersetzt.

Das ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers 1,2 g des *4,6-Dimethyl-cumarins.*[3])

Zur genauen Festlegung der Mengenverhältnisse trennte man das Kondensat in anderer Reihenfolge:

5 g des Reaktionsgemisches löst man in 150 ccm Äther, den man mit Salzsäuregas sättigt. Nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes gelangt man zu 0,8 g 2,6-Dimethyl-chromon. Nach dem Verdampfen des Äthers löst man den Rückstand in Eisessig, oximiert ihn wie oben und erhält nach dem Verreiben des Reaktionsproduktes mit Natronlauge 1,2 g 4,6-Dimethyl-cumarin neben 2,6 g der Oxime des 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

Aus beiden Trennungsversuchen ergibt sich für die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das 2-Aceto-4-methyl-phenol entstanden ist:

2,6-Dimethyl-3-aceto-chromon .	52 Proc.	48 Proc.
2,6-Dimethyl-chromon . . .	16 „	12 „
4,6.Dimethyl-cumarin . . .	24 „	24 „

Praktisch verwertbar wird diese Kondensation erst, wenn man das im Vakuum destillierte Gemisch zunächst mit 2n-Sodalösung 2 Stunden kocht, um das Aceto-chromon in das zugehörige Chromon zu überführen. Man nimmt hierauf das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet die Lösung und trennt die Komponenten nach der Salzsäuremethode. Aus 5 g Gemisch erhält man so 2,3 g 2,6-Dimethyl-chromon und 1,0 g 4,6-Dimethyl-cumarin; auf das Ausgangsprodukt, das 2-Aceto-4-methyl-phenol bezogen[4]) entsprechen diese Mengen einer Ausbeute von 41 und 18 Proc.

---

[1]) Um an Äther, der nicht absolut zu sein braucht, zu sparen, digeriert man das Gemisch mit dem Lösungsmittel und saugt von dem ungelösten, reinen 4,6-Dimethyl-cumarin ab. Die Lösung, die das 2,6-Dimethyl-chromon restlos und das Cumarin teilweise enthält, kann man jetzt mit Salzsäuregas trennen.

[2]) B. **53**, 287 (1920). [3]) B. **16**, 2127 (1883).

[4]) Auch die folgenden Prozentzahlen beziehen sich auf die theoretisch aus dem o-Aceto-phenol zu erwartenden Kondensationsprodukte.

Digitized by Google

Die Kondensation des 2-Aceto-phenols.

30 g *2-Aceto-phenol* erhitzte man mit der gleichen Menge Natriumacetat und der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 25 Stunden[1]); das in der beschriebenen Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch ging im Vakuum bei 15 mm zwischen 170 und 190° über. Ausbeute 23 g. Aus dem flüssigen Destillat scheiden sich geringe Mengen des *2-Methyl-3-aceto-chromons* ab, das man also direkt in diesem Falle nachweisen kann.

Leider versagt hier die Abscheidung des 2-Methyl-chromons in der Form des salzsauren Oxoniumsalzes, da dieses nicht existenzfähig ist. Selbst mit der Überchlorsäure, die man gern zur Salzbildung sehr schwacher Basen heranzieht, erhält man in absolut ätherischer Lösung keine Fällung.

Zur Trennung mittels *Natriumalkoholat* gibt man zu einer Lösung von 5 g Gemisch in wenig Alkohol eine Lösung von 3 g Natrium in Alkohol und läßt die intensiv rote Lösung eine Nacht stehen. Dann verdünnt man sie mit Wasser, filtriert von einigen Flocken und säuert das Filtrat mit Essigsäure an; den ätherischen Extrakt zieht man mit Natronlauge aus. Das *4-Methyl-cumarin* erhält man nach dem Verdunsten des Äthers. Ausbeute 1,8 g. Aus Alkohol bildet es farblose Nadeln vom Schmelzp. 78—79°.[2])

Den alkalischen Auszug säuert man mit Essigsäure an und das ausfallende *2-Acetyl-aceto-phenol* saugt man ab und wäscht es noch feucht mit Benzol, hinterher mit Petroläther. Dieses 1,3-Diketon, das durch Ringaufsprengung aus dem 2-Methyl-chromon und dem 2-Methyl-3-aceto-chromon entstanden ist, liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder Eisessig-Salzsäure (vgl. oben) das *2-Methyl-chromon* in einer Ausbeute von 1,0 g (also 14 Proc. d. Th.).

Man ersieht hieraus, daß die „Salzsäure"methode ergiebiger als die „Alkoholat"methode arbeitet, und wird daher jener, wenn irgend möglich, den Vorzug geben.

---

[1]) Eine nach halbstündigem Kochen entnommene Probe bestand aus dem von Tahara [B. 25, 1310 (1892)] erhaltenen *Acetat* des *2-Aceto-phenols*.

[2]) B. 16, 2127 (1883).

Digitized by Google

Kondensation des 2-Aceto-6-methyl-phenols.

25 g *2-Aceto-6-methyl-phenol* liefern mit 25 g Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid nach 25stündigem Erhitzen 25 g des im Vakuum destillierten Reaktionsgemisches (Siedep.$_{15\,mm}$ 180—200°).

4 g des Kondensates kocht man 2 Stunden mit Sodalösung und trennt das Reaktionsprodukt nach der „Salzsäure"methode.[1]) Man erhält dann das *2,8-Dimethyl-chromon* in einer Ausbeute von 35 Proc. und das *4,8-Dimethyl-cumarin* in einer Ausbeute von 15 Proc. Aus Alkohol bildet es farblose Nadeln vom Schmelzp. 112—113°.[2])

Beim Zersetzen einer Probe des Kondensates mit 2n-Natronlauge, Ansäuern der Lösung und Digerieren des abgesaugten Niederschlages mit Sodalösung erhält man neben dem 4,8-Dimethyl-cumarin die *3-Methyl-salicylsäure.*

Kondensation des 2-Aceto-5-methyl-phenols.

Aus 25 g *2-Aceto-5-methyl-phenol*, 25 g Natriumacetat, 50 g Essigsäureanhydrid erhält man nach 25stündigem Erhitzen 16 g des destillierten Kondensates (Siedep.$_{14\,mm}$ 180—195°).

4 g des Reaktionsgemisches kocht man zur Abspaltung der Acetylgruppe aus dem 2,7-Dimethyl-3-aceto-chromon statt mit Sodalösung 10 Min. mit wäßrigem Ammoniak und trennt das resultierende Produkt nach der „Salzsäure"methode. Man erhält so 1,7 g *2,7-Dimethyl-chromon* (20 Proc.) und 1,0 g *4,7-Dimethyl-cumarin* (also 12 Proc.). Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 132°.[3])

Die Einwirkung von kochender Natronlauge auf eine Probe des Kondensates führt zu einem Gemenge von *4,7-Dimethyl-cumarin* und der *4-Methyl-salicylsäure*, die sich mittels Sodalösung trennen lassen.

Kondensation des 2-Aceto-3,5-dimethyl-phenols.

20 g *2-Aceto-3,5-dimethyl-phenol*, 20 g Natriumacetat und 40 g Essigsäureanhydrid liefern nach 8 stündigem Erhitzen ein Reaktionsprodukt, das man mit schwach verdünntem Methylalkohol verreibt. Man erhält so 13 g fast reines 2, 5, 7-Trimethyl-3-aceto-chromon. Die methylalkolische Lösung verdünnt man mit Wasser und äthert sie aus. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges sättigt man ihn mit Salzsäure und saugt das Oxoniumsalz ab, das in diesem Falle ziemlich beständig[4]) ist und deshalb analysiert wurde. Man zersetzte das *salzsaure Salz des 2, 5, 7-Trimethyl-chromons* mit $^n/_{10}$-Natronlauge und titrierte den Überschuß zurück.

0,1809 g Subst.: 7,95 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{12}H_{12}O_2$. HCl Ber. HCl 16,2 Gef. HCl 16,0.

[1]) Wie sub Kondensation des 2-Aceto-4-methyl-phenols.

[2]) Harnisch, Diss. Berlin U. 1911.

[3]) B. **39**, 871 (1906).

[4]) Selbst beim Aufkochen mit wäßriger, 50-proc. Salzsäure entsteht es und krystallisiert beim Erkalten in langen Nadeln aus.

Digitized by Google

Bei 152° schmilzt das Oxoniumsalz unter Zersetzung.[1]) In Sodalösung verliert es schnell die Salzsäure und bildet das *2, 5, 7-Trimethyl-chromon* in einer Ausbeute von 6,5 Proc.

Das ätherische Filtrat verdampft man, wobei noch 3 g des *2, 5, 7-Trimethyl-3-aceto-chromons* gewonnen werden. Gesamtausbeute 57 Proc. Beim Kochen mit 2 n-Natronlauge spaltet es sich in der Hauptsache in *2-Aceto-3, 5-dimethyl-phenol* und Essigsäure; daneben läßt sich nur wenig *4, 6-Dimethyl-salicylsäure* nachweisen.

Das Trimethyl-cumarin bildet sich bei dieser Kondensation nicht.

Kondensation des 2-Aceto-1-naphtols.

Aus 10 g *2-Aceto-1-naphtol*, 10 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid gewinnt man nach 25 stündigem Erhitzen und der üblichen Aufarbeitung des Kondensates beim Verreiben mit Äther[2]) 8 g des einheitlichen *2-Methyl-3-aceto-[1, 2-naphto-γ-pyrons]*. Ausbeute 64 Proc. Durch Umkrystallisieren aus Schwerbenzin unter Zusatz von Tierkohle gelangt man zum reinen Körper mit dem Schmelzp. 142—143°.

Bei Einwirkung von kochender 2 n-Natronlauge auf eine Probe des ungereinigten Kondensates erhält man die *1-Oxy-2-naphtoesäure*, ohne daß es gelingt, ein Cumarinprodukt nachzuweisen.

Kondensation des 1-Aceto-2-naphtols.[3])

8 g *1-Aceto-2-naphtol* erhitzt man 4 Stunden mit 16 g Essigsäureanhydrid und 8 g Natriumacetat. Das isolierte Reaktionsprodukt liefert nach dem Verreiben mit Äther 4 g fast reines *2-Methyl-3-aceto-[2, 1-naphto-γ-pyron]*. Ausbeute 35 Proc.

Aus dem ätherischen Filtrat kann man beim Sättigen mit Salzsäuregas geringe Mengen eines Oxoniumsalzes ausfällen, das beim Zersetzen das *2-Methyl-[2, 1-naphto-γ-pyron]* liefert.

Kondensation des 2-Aceto-4-methyl-6-nitro-phenols.

2-Aceto-6-nitro-phenol. Sämtliche Versuche, aus dem *Acetat*[4]) des *4-Nitro-phenols* durch Behandlung mit Aluminiumchlorid nach

[1]) Zweckmäßig heizt man das Schwefelsäurebad auf 140° an, bevor man das Oxoniumsalz einbringt.

[2]) Die Vakuumdestillationen bei den Naphto-pyronen umging man, da man Zersetzungserscheinungen beobachtete.

[3]) Nach Untersuchungen von Schneider, B. **54**, 711 (1921), scheint dieser Körper besonders zur Chromonkondensation geneigt zu sein. Da Witt, B. **47**, 3224 u. 3231 (1914), bei dem Versuch der Darstellung des *1-Aceto-2-naphtols* auf „cumarinähnliche Produkte" stieß, von deren Aufklärung ihre Beschaffenheit abschreckte, lag auch hier eine Chromonkondensation nahe. Tatsächlich gelang bei der Reproduktion der Wittschen Versuche der Nachweis des *2-Methyl-[2, 1-naphto-γ-pyrons]* in einer Ausbeute von 28 Proc.

[4]) B. **25**, 3336 (1892).

Digitized by Google

Fries[1]) das o-Aceto-phenol zu gewinnen, scheiterten, da bei Eintritt der Reaktion unter schwacher Verpuffung eine Verkohlung eintritt.

Dagegen bildet sich das gewünschte Phenol beim Nitrieren des *2-Aceto-phenols.* Zu einer Lösung von 5 g 2-Aceto-phenol in 10 ccm Eisessig gibt man 4 g konz. Salpetersäure in 10 ccm Eisessig. Das Ganze erwärmt man eine Stunde auf dem Wasserbade und destilliert es im Wasserdampfstrom. Beim Umkrystallisieren des übergegangenen Rohproduktes aus verdünntem Methylalkohol erhält man gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 98,5 bis 99,5°.

0,1381 g Subst.: 0,2666 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 0,2034 g Subst.: 14,05 ccm N (13°, 751 mm).

$C_8H_7O_4N$	Ber. C 53,0	H 3,9	N 7,7
	Gef. „ 52,7	„ 3,8	„ 8,0.

Kaum löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther.

Die schlechte Ausbeute[2]) (10 Proc.) ließ vor Kondensationsversuchen zurückschrecken.

2-Aceto-4-methyl-6-nitro-phenol. In eine Lösung von 25 g Kaliumnitrat und 30 g Schwefelsäure in 100 ccm Wasser trägt man 13 g *2-Aceto-4-methyl-phenol* ein und erwärmt das Nitrierungsgemisch so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe klar in warme Sodalösung hineingeht. Nach dem Dekantieren löst man das Reaktionsprodukt in warmer Sodalösung, filtriert von einer geringen Menge Ungelöstem und erhält beim Ansäuern 13 g (77 Proc.) hinreichend reines *2-Aceto-4-methyl-6-nitro-phenol.* Nach dem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol zeigt die Substanz den Schmelzp. 130—130,5; gelbliche Nadeln.

0,1196 g Subst.: 8,15 ccm N (19°, 738,5 mm).

$C_9H_9O_4N$	Ber. N 7,2	Gef. N 7,5.

Unlöslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

2-Aceto-4-methyl-?, 6-dinitro-phenol.[3]) Bei energischer Nitrierung von 2-Aceto-4-methyl-phenol mit konz. Salpetersäure bildet sich unter lebhafter Reaktion ein Dinitroprodukt, dessen eine Nitrogruppe sich zweifellos in

---

[1]) B. 41, 4272 (1908).

[2]) Ein großer Teil des 2-Aceto-phenols wird zur 3-Nitro-salicylsäure oxydiert, wie der Nachweis dieser Säure vom Schmelzp. 125° in der Mutterlauge des Methylalkohols beweist.

[3]) Nach den letzten Untersuchungen liegt das mit dem Dinitro-phenol isomere *Nitroketon des 2-Aceto-4-methyl-6-nitro-chinols* vor.

Digitized by Google

6-Stellung befindet, während sich über den Ort der anderen Gruppe noch nichts Bestimmtes sagen läßt. Ausbeute 25 Proc.

Dasselbe Phenol erhält man aus dem 2-Aceto-4-methyl-6-nitro-phenol bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen in überschüssiger, konz. Salpetersäure in einer Ausbeute von 80 Proc. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt es farblose, derbe Prismen, die bei 147—147,5° schmelzen.

0,1905 g Subst.: 0,3160 g CO_2, 0,0588 g H_2O. — 0,1407 g Subst.: 14,35 ccm N (19°, 740 mm).

$C_9H_8O_6N_2$	Ber. C 45,0	H 3,4	N 11,7
	Gef. „ 45,3	„ 3,5	„ 11,4.

Unlöslich in Benzin, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Eisessig, Äther, leicht löslich in Aceton.

2,6-Dimethyl-3-aceto-8-nitro-chromon.

Aus 7 g *2-Aceto-4-methyl-6-nitro-phenol*, 7 g Natriumacetat und 14 g Essigsäureanhydrid gewinnt man nach 2 stündigem Erhitzen ein Kondensationsprodukt, das mit 60-proc. Essigsäure ausgezogen wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das *2,6-Dimethyl-3-aceto-8-nitro-chromon* in einer Ausbeute von 25 Proc. Braune Nadeln vom Schmelzpunkt 146,5—147,5°.

0,1377 g Subst.: 6,5 ccm N (11°, 751 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N$	Ber. N 5,4	Gef. N 5,5.

Unlöslich in Schwerbenzin, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Aceton.

Kondensation des 2-Aceto-1,4-dioxy-benzols.

2-Aceto-1,4-dioxy-benzol. Ein Gemenge von fein verriebenem *Hydrochinon-diacetat*[1]) (5 g) und Aluminiumchlorid (10 g) erhitzt man im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden bis 135° (Ölbad), dann nach 20 Minuten bis 160°. Das mit Eis und konz. Salzsäure zersetzte Verschiebungsprodukt saugt man ab, trocknet es und sublimiert es im Vakuum. Ausbeute 3 g. Aus Methylalkohol hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 197,5—198,5°.

0,1825 g Subst.: 0,4236 g CO_2, 0,0883 g H_2O.

$C_8H_8O_3$	Ber. C 63,3	H 5,4
	Gef. „ 63,1	„ 5,3.

Aus der Analyse ergibt sich, daß nur *eine* Acetylgruppe

[1]) A. **200**, 244 (1879).

Digitized by Google

in den Kern gewandert ist, daß sich also das schon bekannte *2-Aceto-1,4-dioxy-benzol*[1]) gebildet hat.

Acetat des 2-Methyl-3-aceto-6-oxy-chromons.

16 g *2-Aceto-1,4-dioxy-benzol* kocht man mit 50 g Acetylchlorid 10 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids auf dem Wasserbade erhitzt man das entstandene *Diacetat*[2]) im gleichen Kolben mit 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat[3]) 15 Stunden bei 180° (Ölbad). Nach dem Zersetzen des erkalteten Reaktionsgemisches mit kalter Sodalösung saugt man den Niederschlag ab und verreibt ihn mit Äther; 14 g Ausbeute. Aus Benzol und Benzin krystallisierte das Aceto-chromon in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 120—121°.

0,1245 g Subst.: 0,2953 g CO_2, 0,0515 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_5$	Ber. C 64,6	H 4,7
	Gef. „ 64,7	„ 4,6.

Kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

2-Methyl-3-aceto-6-oxy-chromon.

Man kocht das *Acetat des Oxy-chromons* in 4 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Wasser[4]) auf, filtriert die heiße Lösung und saugt nach dem Erkalten das auskrystallisierte Verseifungsprodukt ab. Aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert bilden sich farblose Nadeln, die bei 215—216° nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

0,0890 g Subst.: 0,2140 g CO_2, 0,0370 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_4$	Ber. C 66,0	H 4,6
	Gef. „ 65,6	„ 4,6.

Unlöslich in Schwerbenzin, schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton.

---

[1]) J. pr. **23**, 546 (1881).

[2]) B. **31**, 1216 (1898).

[3]) Bei direkter Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das o-Aceto-hydrochinon resultiert ein stark verschmiertes Reaktionsprodukt.

[4]) Weniger schön die Verseifung mit Ammoniak nach B. **34**, 102 (1901).

Digitized by Google

2-Methyl-6-oxy-chromon.

Zum Abspalten der Acetylgruppe im *2-Methyl-3-aceto-6-oxy-chromon* kocht man dieses eine gute Stunde in konz. Sodalösung. Nach dem Ansäuern der Lösung und dem Absaugen des Oxychromons erhält man farblose Nadeln aus Methylalkohol, die bei 241—242° nach voraufgehendem Sintern schmelzen.[1])

Mit kochender 2 n-Natronlauge spaltet es sich in das *2-Aceto-1,4-dioxy-benzol* und Essigsäure.

Kondensationsversuche des 2-Aceto-1,4-dioxy-benzols mit Essigester und Natrium unter verschiedenen Bedingungen lieferten das unveränderte Ausgangsprodukt.

4,6-Diaceto-1,3-dioxy-benzol.

10 g *Resorcindiacetat*[2]) versetzt man in 15 ccm trockenem Nitrobenzol mit 20 g Aluminiumchlorid. Wenn die Salzsäureentwicklung nachläßt, erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbade noch einige Zeit und gießt sie in verdünnte Salzsäure. Den ätherischen Extrakt zieht man mit Natronlauge aus, die man ansäuert; 7 g Rohprodukt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das *Diacetoresorcin*[3]) vom Schmelzpunkt 177—178°.

Es lieferte beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hoffnungslose Schmieren bei Kondensationsversuchen mit Essigester und Natrium das Ausgangsprodukt.

Bei der Kondensation des Dimethyläthers des Diacetoresorcins[4]) nach v. Kostanecki mit Essigester und Natrium erhält man neben dem Ausgangsprodukt ein Gemenge alkalilöslicher Produkte, von deren Weiterverarbeitung man absah.

2-Methyl-7-oxy-8-aceto-chromon.

3 g vollkommen trockenes(!) *Acetat des 2-Methyl-7-oxy-chromons*[5]) erhitzt mit innig vermengtem Aluminiumchlorid, wobei man im

[1]) B. **33**, 2513 (1900).

[2]) A. **138**, 78 (1866).

[3]) Bei der Darstellung nach Chem. Weekblad II, 59—72 erhält man ein intensiv rot gefärbtes Produkt.

[4]) Chem. Weekblad II, 59—72 (1905).

[5]) Nach der Vorschrift von v. Kostanecki, B. **34**, 105 (1901) hergestellt.

Digitized by Google

Lauf einer halben Stunde die Temperatur im Ölbad von 50° bis 120° steigen läßt. Nach dem Zersetzen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure und dem Absaugen des erstarrten Verschiebungsproduktes verreibt man es mit Äther; 2 g Ausbeute. Aus Methylalkohol liefert es farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°. Ausbeute nur 66 Proc., da nebenher eine Verseifung des Acetates geht, die in einer Lösung von Nitrobenzol vollständig verläuft.

0,1473 g Subst.: 0,3572 g CO_2, 0,0615 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_4$	Ber. C 66,0	H 4,6
	Gef. „ 66,2	„ 4,7.

Schwerlöslich in den gebräuchlichen Solventien; alkoholische Eisenchloridlösung wird violettrot gefärbt.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Natriumalkoholat bildet sich das Natriumphenolat des *2,4-Diaceto-1,3-dioxy-benzols.* Zersetzen mit Säure führt zu einem Öl, das bald erstarrt und aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 88—89° liefert.

0,1225 g Subst.: 0,2779 g CO_2, 0,0588 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$	Ber. C 61,8	H 5,2
	Gef. „ 61,9	„ 5,4.

Unlöslich in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther.

α,α'-Dimethyl-β'-aceto-[benzo-1,2,5,6-di(γ-pyron)].

4 g *2-Methyl-7-oxy-8-aceto-chromon* kocht man mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 4 g Natriumacetat $2^1/_2$ Stunden unter lebhaftem Rückfluß. Nach dem Erkalten schüttelt man den Kolbeninhalt kräftig 1—2 mal mit Äther durch und saugt die Lösung, die die Schmieren enthält, ab. Den Rückstand verreibt man zum Entfernen des Natriumacetates mit Wasser, dann mit Alkohol, wobei man 1,8 g des Benzo-dipyrons gewinnt, das beim Umkrystallisieren aus 50-proc. Eisessig unter Zusatz von Tierkohle farblose Nädelchen vom Schmelzp. 210—211° bildet.

0,1414 g Subst.: 0,3499 g CO_2, 0,0558 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_5$	Ber. C 67,6	H 4,3
	Gef. „ 67,5	„ 4,4.

Digitized by Google

Kaum löslich in den gebräuchlichen Solventien, löslich in heißem Eisessig.

II. Benzo-γ-pyrone mit wechselnden Substituenten im Pyronring.

a) Benzo-γ-pyrone mit besetzter 3-Stellung.

Diese Körper sind in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute zu gewinnen. Allgemein verfährt man so, daß man das o-Acyl-phenol mit der gleichen Gewichtsmenge Säuresalz und der doppelten Menge Säureanhydrid erhitzt, am Ende der Kondensation mit Wasser zersetzt und das abgesaugte Benzopyron umkrystallisiert oder im Vakuum destilliert.

Propionat des 4-Chlor-phenols.

Aus *4-Chlor-phenol* und $1^1/_4$ Mol Propionylchlorid ein farbloses Öl vom Siedep. 234—236°.

0,1626 g Subst.: 8,78 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_9H_9O_2Cl$ Ber. Cl 19,2 Gef. Cl 19,2.

2-Propionyl-4-chlor-phenol.

Aus dem *Propionat* des *4-Chlor-phenols* und der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid nach Fries[1]) durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 130—140° (Ölbad). Ausbeute nahezu quantitativ. Aus verdünntem Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 56,5—57,5°.

0,1502 g Subst.: 8,09 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_9H_9O_2Cl$ Ber. Cl 19,2 Gef. Cl 19,1.

Außer in Petroläther leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

Propionat des 2-Propionyl-4-chlor-phenols.

20 g *Propiophenon* erhitzt man mit 15 g Propionylchlorid und 10 g Chlorcalcium[2]) 2 Stunden auf 110° (Ölbad). Nach dem Ausziehen der ätherischen Lösung mit Wasser und eiskalter $^n/_{10}$-Natronlauge trocknet man sie über Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man 14 g des Öles vom Siedep.$_{14\,mm}$ 170°.

[1]) B. **41**, 4271 (1908).
[2]) Dieser Zusatz ergab sich als vorteilhaft.

Digitized by Google

0,1221 g Subst.: 5,00 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{13}O_3Cl$ Ber. Cl 14,8 Gef. Cl 14,5.

2,3-Dimethyl-6-chlor-chromon.[1])

5 g *2-Propionyl-4-chlor-phenol* (oder 5 g *Propionat* des *2-Propionyl-4-chlor-phenols*[2]) erhitzt man mit 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat 5 Stunden auf 180°. In beiden Fällen erhält man nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrides und dem Absaugen des erstarrenden Öles 6 g des einheitlichen *2,3-Dimethyl-6-chlor-chromons.* Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 106—107°. Ausbeute 95 Proc.

2-Äthyl-3-methyl-6-chlor-chromon.

Aus dem *2-Propionyl-4-chlor-phenol* mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 4 stündigem Erhitzen auf 190°. Ausbeute 95 Proc. Aus Schwerbenzin farblose Nadeln vom Schmelzp. 66—67°.

0,1271 g Subst.: 5,73 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 15,9 Gef. Cl 16,0.

Ziemlich löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

2-Chlormethyl-3-methyl-6-chlor-chromon.

Aus 10 g *2-Propionyl-4-chlor-phenol* mit 10 g Chloracetylchlorid und 20 g chloressigsaurem Natrium[3]) nach mehrstündigem Erhitzen auf 190; Ausbeute 50 Proc. Aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert farblose Nadeln vom Schmelzp. 125,5—126,5°.

0,0938 g Subst.: 7,74 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 29,2 Gef. Cl 29,2.

Kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

*3,6-Dimethyl-flavon.**[4])

Aus 4 g *2-Propionyl-4-methyl-phenol*[5]), 10 g Benzoesäureanhydrid und 4 g Natriumbenzoat nach 3 stündigem Erhitzen auf 180°; Ausbeute 86 Proc. Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 93°.

---

[1]) B. **50**, 1143 (1917).

[2]) Über Umesterungsversuche dieser Art mit anderen Estern, vgl. H. E. Richter, Diss. Marburg 1926.

[3]) Statt das Säureanhydrid zu verwenden, kann man dieses aus dem Säurechlorid und seinem Salz darstellen, ohne es zu isolieren, und gibt dann zu dem Kolbeninhalt das zu kondensierende Phenol.

[4]) Die mit * bezeichneten Körper wurden für eine demnächst erscheinende Arbeit von Karl Ziegler u. Sälzer von Herrn Sälzer nach den beschriebenen Methoden dargestellt.

[5]) B. **36**, 3892 (1903).

Digitized by Google

0,1340 g Subst.: 0,4008 g CO_2, 0,0642 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$	Ber. C 81,6	H 5,6
	Gef. „ 81,6	„ 5,4.

Kaum löslich in Benzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

Butyrat des 4-Chlor-phenols.

Aus *4-Chlor-phenol* und $1^1/_4$ Mol Butyrylchlorid ein Öl vom Siedepunkt 249—251°.

0,1741 g Subst.: 8,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$	Ber. Cl 17,9	Gef. Cl 17,8.

2-Butyro-4-chlor-phenol.

Aus dem *Butyrat des 4-Chlor-phenols* mittels der Friesschen Verschiebung. Aus verdünntem Methylalkohol derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 49—50°.

0,1690 g Subst.: 8,50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$	Ber. Cl 17,9	Gef. Cl 17,8.

Löslich in Petroläther, in den übrigen Solventien leicht löslich.

2-Methyl-3-äthyl-6-chlor-chromon.

Aus *2-Butyro-4-chlor-phenol* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach 2 stündiger Reaktionsdauer. Ausbeute 95 Proc. Aus Methylalkohol farblose, derbe Nadeln vom Schmelzp. 103—104°.

0,1448 g Subst.: 6,47 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{11}O_2Cl$	Ber. Cl 15,9	Gef. Cl 15,8.

Außer in Schwerbenzin und Methylalkohol leicht löslich in den Lösungsmitteln.

*3-Äthyl-6-methyl-flavon.**

Aus 35 g *2-Butyro-4-methyl-phenol*[1]), 90 g Benzoesäureanhydrid und 35 g Natriumbenzoat nach 4 stündigem Erhitzen auf 180°; Ausbeute 70 Proc. Aus Methylalkohol glänzende Nadeln vom Schmelzp. 73—74°.

0,1967 g Subst.: 0,5889 g CO_2, 0,1072 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$	Ber. C 81,8	H 6,1
	Gef. „ 81,7	„ 6,1.

Löslichkeit analog dem 3,6-Dimethyl-flavon.

*3-n-Propyl-6-methyl-flavon.**

Aus 10 g *2-n-Valeryl-4-methyl-phenol*[2]), 25 g Benzoesäureanhydrid und 10 g Natriumbenzoat nach 9 stündigem Erhitzen auf 180°; Ausbeute 85 Proc.

---

[1]) B. 53, 428 (1920). [2]) Analyse steht noch aus.

Digitized by Google

Nach der Vakuumdestillation (Siedep.$_{12\ mm}$ 265°) aus Methylalkohol umkrystallisiert Nadeln vom Schmelzp. 77—78°.

0,1778 g Subst.: 0,5330 g CO_2, 0,1033 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_2$	Ber. C 82,0	H 6,5
	Gef. „ 81,8	„ 6,5.

Löslichkeit entsprechend dem 3,6-Dimethyl-flavon.

*3-i-Propyl-6-methyl-flavon.**

Aus 10 g *2-i-Valeryl-4-methyl-phenol*[1]), 25 g Benzoesäureanhydrid und 10 g Natriumbenzoat nach 10 stündigem Erhitzen auf 180°; Ausbeute 85 Proc. Aus Alkohol Krystalle vom Schmelzp. 150°.

0,1362 g Subst.: 0,4106 g CO_2, 0,0796 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_2$	Ber. C 82,0	H 6,5
	Gef. „ 82,2	„ 6,5.

Löslichkeit wie beim 3,6-Dimethyl-flavon.

2-Phenylaceto-4-chlor-phenol.

Zu 14 g *4-Chlor-phenol-methyläther*[2]) und 15,5 g Phenylessigsäurechlorid in 45 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man unter Kühlung 16 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid, läßt das Gemisch 3 Stunden stehen und erhitzt es dann 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Nach Zugabe von 16 g Aluminiumchlorid überläßt man wieder das Gemisch einige Zeit sich selber und erhitzt es 4—5 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Zersetzen des Rückstandes mit Eis und wenig konz. Salzsäure äthert man das schmierige Produkt aus und durch Ausziehen mit 2 n-Natronlauge, Ansäuern, Wiederausäthern und Vakuumdestillation (Siedep.$_{80\ mm}$ 280—285°) gelangt man zu einem Körper, der aus Methylalkohol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 66—67° bildet. Ausbeute an reinem Produkt 6 g.

0,1492 g Subst.: 6,06 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$	Ber. Cl 14,4	Gef. Cl 14,4.

Außer in Benzin leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

2-Methyl-3-phenyl-6-chlor-chromon.

Aus 3 g *2-Phenylaceto-4-chlor-phenol*, 6 g Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 180°. Ausbeute 3,5 g. Aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Blättchen vom Schmelzp. 127—128°.

0,1545 g Subst.: 5,69 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{11}O_2Cl$	Ber. Cl 13,1	Gef. Cl 13,1.

Kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

---

[1]) Analyse steht noch aus. [2]) A. **176**, 30 (1875).

Digitized by Google

*2,6-Dimethyl-3-phenyl-chromon.**

Aus 30 g *2-Phenylaceto-4-methyl-phenol*[1]), 60 g Essigsäureanhydrid und 30 g Natriumacetat nach 20 stündigem Erhitzen bei 160—170°. Nach der Vakuumdestillation (Siedep.$_{10\,mm}$ 229—230°) erhält man aus Schwerbenzin Krystalle vom Schmelzp. 91°. Ausbeute 80 Proc.

0,1114 g Subst.: 0,3338 g CO_2, 0,0538 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$	Ber. C 81,5	H 5,6
	Gef. „ 81,7	„ 5,4.

Ziemlich löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2,3-Diphenyl-6-chlor-chromon.

Aus 3 g *2-Phenylaceto-4-chlor-phenol*, 6 g Benzoesäureanhydrid und 3 g Natriumbenzoat erhält man nach 2 stündigem Erhitzen auf 180° ein Reaktionsgemisch, aus dem man durch Kochen mit 2 n-Natronlauge das beständige Diphenyl-chromon gewinnt. Aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 178—179°. Ausbeute 95 Proc.

0,1562 g Subst.: 4,81 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{21}H_{13}O_2Cl$	Ber. Cl 10,7	Gef. Cl 10,9.

Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien. Gegenüber kochender 2 n-Natronlauge beständig.

Zum Nachweis des Chromoncharakters kocht man eine Probe 16 Stunden mit 40-proc. Kalilauge. Es bildet sich das Kaliumsalz des *2-Oxy-5-chlor-desoxy-benzoins*, von dem man absaugt. Das Filtrat säuert man an und äthert es aus. Der Extrakt liefert beim Ausschütteln mit Sodalösung die *5-Chlor-salicylsäure*, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade noch nachweisbare Mengen des dritten Spaltproduktes, der *Benzoesäure* abgibt. Da die Spaltung in der Richtung 5-Chlor-salicylsäure und Desoxy-benzoin sich nur geringfügig vollzieht, läßt sich dieses als viertes Spaltprodukt nicht nachweisen.

Monoxim des 2,3-Diphenyl-6-chlor-chromons.

Eine Lösung von 0,7 g Hydroxylamin-chlorhydrat in wenig Wasser macht man mit Natronlauge alkalisch und gibt sie zu einer Lösung von 2,6 g des Diphenyl-chromons, die man einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Verdünnen klar bleibt (3—4 Stunden). Aus Methylalkohol derbe, schwachgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 206—206,5°.

0,1210 g Subst.: 3,40 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{21}H_{14}O_2NCl$	Ber. Cl 10,2	Gef. Cl 10,0.

Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien; Natriumsalz schwer löslich in Wasser.

---

[1]) B. **53**, 2277 (1920).

Digitized by Google

*2,3-Diphenyl-6-methyl-chromon.**

Aus dem *2-Phenylaceto-4-methyl-phenol* nach 3 stündigem Erhitzen wie oben. Ausbeute 95 Proc. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 170°.

0,1536 g Subst.: 0,4763 g CO_2, 0,0710 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_2$	Ber. C 84,6	H 5,2
	Gef. „ 84,6	„ 5,2.

Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei anhaltendem Kochen mit Natriumalkoholatlösung bildet sich das 2-Phenylaceto-4-methyl-phenol.

*2-Styryl-3-phenyl-6-methyl-chromon.**

Aus 20 g *2-Phenylaceto-4-methyl-phenol*, 40 g Zimtsäureanhydrid und 20 g zimtsaurem Natrium nach 12 stündigem Erhitzen auf 180°. Zur Reinigung scheidet man das Chromon aus ätherischer Lösung als Perchlorat ab, das man nach dem Hydrolysieren aus Eisessig umkrystallisiert; astbestartige Masse, die bei 179° schmilzt.

0,1092 g Subst.: 0,3406 g CO_2, 0,0532 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O_2$	Ber. C 85,2	H 5,4
	Gef. „ 85,1	„ 5,5.

Schwer löslich in den üblichen Solventien.

2-Methyl-3,6-dichlor-chromon.

Aus 5 g *2-Chloraceto-4-chlor-phenol*[1]), 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat erhält man ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 155,5—156,5° liefert.

0,1240 g Subst.: 10,88 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_6O_2Cl_2$	Ber. Cl 31,0	Gef. Cl 31,1.

Etwas löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den übrigen Solventien.

In der alkoholischen Mutterlauge liegt ein Gemisch vor, dessen Zusammensetzung aus Gründen der Materialbeschaffung beim entsprechenden 6-Methyl-chromon ermittelt wurde.

2,6-Dimethyl-3-chlor-chromon.

Aus 10 g *2-Chloraceto-4-methyl-phenol*[2]), 20 g Essigsäureanhydrid und 10 g Natriumacetat erhält man nach 5 stündigem Erhitzen auf 190° ein Reaktionsgemisch, das man mit heißem Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Produkt saugt man ab und löst es in konz. Schwefelsäure. Nach dem Ausspritzen mit Wasser saugt man das Gemenge ab, das man mit Natronlauge in 4,8 g *2,6-Dimethyl-3-chlor-chromon* und gut 2 g *2,6-Dimethyl-3-oxy-chromon* zerlegt. Jenes schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 145—146°.

---

[1]) A. **405**, 369 (1914). [2]) B. **41**, 4271 (1908).

Digitized by Google

0,1001 g Subst.: 4,81 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 17,0 Gef. Cl 17,0.

Farblose Nadeln; unlöslich in Petroläther, etwas löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Das *2, 6-Dimethyl-3-oxy-chromon*, das hier als Nebenprodukt auftritt, erhält man einheitlich auf folgendem Wege.

Bromacetat des 4-Methyl-phenols.

40 g *4-Methyl-phenol* und 80 g Bromacetyl-bromid erhitzt man 4 Stunden auf 150° (Sandbad) und destilliert den Ester im Vakuum; $Siedep._{60\ mm}$ 180 bis 181°. Ausbeute 59 g.

0,1648 g Subst.: 7,25 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_9O_2Br$ Ber. Br 34,9 Gef. Br 35,2.

2-Bromaceto-4-methyl-phenol.

55 g *Bromacetat* des *p-Kresols* erhitzt man mit 110 g Aluminiumchlorid 2 Stunden auf 125°. Nach der üblichen Aufarbeitung der Schmelze erhält man 26 g Rohprodukt, das aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert farblose Nadeln vom Schmelzp. 45,5—46,5° bildet. (Vorsicht, da die Augen angreifend!)

0,1270 g Subst.: 5,58 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_9O_2Br$ Ber. 34,9 Gef. Br 35,1.

Löslich in Petroläther und Benzin, leicht löslich in den übrigen Solventien.

Acetat des 2,6-Dimethyl-3-oxy-chromons.

Aus 5 g *2-Bromaceto-4-methyl-phenol*, 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat gewinnt man nach $5^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 180°, Zersetzen mit Wasser und 1 maligem Umkrystallisieren reichlich 3 g des reinen Esters vom Schmelzp. 119,5—120,5°.

Leicht lösliche, farblose Nadeln.

0,1263 g Subst.: 0,3107 g CO_2, 0,0592 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4$ Ber. C 67,2 H 5,2

Gef. „ 67,1 „ 5,2.

2,6-Dimethyl-3-oxy-chromon.

Beim Lösen des Acetats in konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser gewinnt man leicht das Chromonol. Aus Alkohol derbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 188—189°.

0,1072 g Subst.: 0,2724 g CO_2, 0,0533 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_3$ Ber. C 69,4 H 5,3

Gef. „ 69,3 „ 5,6.

Digitized by Google

Unlöslich in Schwerbenzin, mäßig löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Eisessig und Aceton. Alkoholische Eisenchloridlösung färbt es blauviolett. Auffallend ist die Beständigkeit gegenüber kochenden Alkalien.

Acetat des 3-Oxy-4-chlor-cumarons.

5 g *4-Chlor-cumaranon*[1]) erhitzt man 5 Stunden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat auf 180°. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser nimmt man den Ester in Äther auf und zieht den Extrakt mit $^n/_{10}$-Natronlauge aus. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers geht nach einem geringen Vorlauf die Gesamtmenge unter 20 mm bei 165—167° über. Schmelzpunkt nach dem Erstarren des Destillates 30,5—31°.

0,1624 g Subst.: 7,68 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_7O_2Cl$ Ber. Cl 16,9 Gef. Cl 16,8.

Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. In konz. Schwefelsäure verseift sich der Ester zum 4-Chlor-cumaranon.

2-Keto-1,2'-dehydro-1,2'-di[4-chlor-cumaran].

1. Kocht man das *Acetat des 3-Oxy-4-chlor-cumarons* 5 Stunden mit 30-proc. Schwefelsäure, verwandelt sich das Öl in rote Nädelchen von Seidenglanz. Nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol schmilzt der fast unlösliche Körper bei 210—211°, wenn man ihn in das auf 200° angeheizte Bad einbringt. Bei langsamen Erhitzen des Schwefelbades dagegen wird der Körper um 190° gelb und diese offenbar polymere Modifikation schmilzt bei 321°.

2. Nach der Vorschrift von Fries[2]) läßt man eine mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung von Cumaranon in Eisessig 24 Stunden stehen. Das 4-Chlor-cumaranon bildet dabei das Dicumaranderivat vom Schmelzp. 210 bis 211°.

0,1093 g Subst.: 6,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_8O_3Cl_2$ Ber. Cl 22,2 Gef. Cl 21,9.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast. 0,0108 g Subst.: 0,1142 g Campher, Δ 11°.

$C_{16}H_8O_3Cl_2$ Ber. M 419 Gef. M 344.

Semicarbazon des 4-Chlor-cumaranons.

Während dieses leicht aus dem *4-Chlor-cumaranon* sich bildet, liefert das Acetat das 4-Chlor-cumarons unter gleichen Bedingungen Schmieren. Das Semicarbazon krystallisiert aus viel Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 237—238° unter Zersetzung schmelzen.

0,1244 g Subst.: 5,50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_8O_2N_3Cl$ Ber. Cl 15,7 Gef. Cl 15,7.

Kaum löslich in den üblichen organischen Mitteln.

[1]) A. 405, 370 (1914). [2]) B. 44, 114 (1911).

Digitized by Google

b) Benzo-γ-pyrone mit unbesetzter 3-Stellung.

Da bei der Darstellung dieser Körper nebenher 3-Acyl-chromone und die entsprechenden Cumarine entstehen, muß man zu Trennungsmitteln greifen, welche die Ausbeuten erheblich herabdrücken. Die Überführung der Acyl-chromone in Chromone versagt durchweg, da die 3-Acylgruppen so fest haften, daß beim Kochen mit Sodalösung mitunter eher eine Ringaufsprengung als die Abspaltung der Acylgruppe beobachtet wird. Man muß dann zur „Natriumalkoholat"-Methode[1]) greifen. Gleichzeitig kann man auf diese Weise die Benzo-α- und γ-pyrone trennen während die „Salzsäure"-Methode weniger in Frage kommt und nur dann, wenn die Chromone basisch genug sind, um Oxoniumsalze zu bilden.

Acetat des 2-Aceto-4-chlor-phenols.

20 g *2-Aceto-4-chlor-phenol*[2]) kocht man mit 15 g Acetylchlorid und 10 g Chlorcalcium 2 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Zersetzen des unverbrauchten Acetylchlorides mit Eis äthert man aus und schüttelt den Extrakt wiederholt mit 1-proc. eiskalter Natronlauge. Bei der Vakuumdestillation unter 14 mm gehen 5 g des Esters vom Siedep. 156—157° über.

0,1681 g Subst.: 7,88 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_8O_3Cl$ Ber. Cl 16,7 Gef. Cl 16,6.

Im Kolben verbleibt eine Schmiere, aus der man eine bei 190—220° übergehende Masse (1 g) herausdestillieren kann, die erstarrt und sich als das *2-Methyl-3-aceto-6-chlor-chromon* erweist. Aus verdünntem Methylalkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 126,5—127°.

0,1198 g Subst.: 5,05 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_9O_3Cl$ Ber. Cl 15,0 Gef. Cl 15,0.[3])

Außer in Petroläther leicht löslich in den organischen Medien. Die Nadeln färben sich[4]) am Lichte bräunlich.

Kondensation des 2-Aceto-4-chlor-phenols bzw. seines Acetates mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat.

4 g *2-Aceto-4-chlor-phenol* (oder sein *Acetat*[5]), 4 g Natriumpropionat und 8 g Propionsäureanhydrid liefern nach 5 stün-

[1]) a. a. O. [2]) B. **30**, 1771 (1897).

[3]) Diese bemerkenswerte Bildung des Acetyl-chromons verlockte zu ähnlichen Versuchen mit *Säurechloriden*, die durchweg in Schmieren stecken blieben.

[4]) Die Lichtempfindlichkeit beobachtete man häufig an Acyl-chromonen.

[5]) Also auch hier Umesterung.

Digitized by Google

digem Erhitzen auf 190° und der üblichen Aufarbeitung ein erstarrendes Gemisch vom Siedep.$_{14\,mm}$ 192—206°.

Seine alkoholische Lösung läßt man in der Mischung mit einer Lösung von 1 g Natrium in wenig Alkohol über Nacht stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert man von wenig Ungelöstem, säuert das Filtrat an und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Durchschütteln mit Natronlauge und Verdampfen des Äthers verbleibt das *3,4-Dimethyl-6-chlor-cumarin.*

Aus Schwerbenzin farblose Blättchen vom Schmelzp. 140 bis 141°.

0,0516 g Subst.: 2,50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 17,0 Gef. Cl 17,2.

Wenig löslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton.

Der alkalische Auszug liefert nach dem Ansäuern, Ausäthern, Verdampfen des Äthers und Aufnehmen in Eisessig beim Aufkochen unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure das *2-Äthyl-6-chlor-chromon.*

Aus Benzin farblose Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

0,1321 g Subst.: 6,31 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 17,0 Gef. Cl 16,9.

Leicht löslich in den üblichen Medien.

Das Verhältnis Cumarin : Chromon etwa 4 : 1.

Kondensation des 2-Aceto-4-chlor-phenols mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat.

Nach 7stündigem Erhitzen von *2-Aceto-4-chlor-phenol* mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumbutyrat und der doppelten Menge Buttersäureanhydrid auf 190° erhält man nach der Vakuumdestillation ein erstarrendes Öl, das aus eiskaltem Petroläther die farblosen Nadeln des *2-Propyl-3-butyro-6-chlor-chromons* vom Schmelzp. 65—66° liefert.

0,0969 g Subst.: 3,31 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{17}O_3Cl$ Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,1.

Leicht löslich in den üblichen Solventien.

Eine geringe Menge einer im Petroläther ungelösten Substanz, von der man abfiltrierte, stellt offenbar das *3-Äthyl-4-methyl-6-chlor-cumarin* dar; Schmelzp. 120—125°.

Digitized by Google

Kondensation des 2-Aceto-4-chlor-phenols mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat.

18 g Benzoylchlorid erhitzt man mit 28 g Natriumbenzoat 1—2 Stunden auf 180° und fügt dann zu der Schmelze unter Rühren 10 g *2-Aceto-4-chlor-phenol*; man steigert die Temperatur auf 210° und hält diese im Verlauf von 12 Stunden. Das nicht ganz erkaltete Gemisch verreibt man mit Natronlauge, dann mit wenig heißem Alkohol und erhält so 8 g eines Gemenges von *6-Chlor-flavon* und *3-Benzoyl-6-chlor-flavon*. Kocht man seine alkoholische Lösung mit 2 Mol Natriumalkoholat 10 Minuten lang, so springt der Pyronring unter intensiver Rotfärbung der Lösung auf, und nach dem Verdünnen und Ansäuern scheidet sich das *2-Benzoylaceto-4-chlor-phenol* ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol krystallisiert es in derben, gelben Täfelchen vom Schmelzp. 107—108°.

0,1113 g Subst.: 4,00 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{11}O_3Cl$ Ber. Cl 12,9 Gef. Cl 12,7.

Schwer löslich in Benzol; löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton.

Konz. Schwefelsäure führt das 1,3-Diketon quantitativ in das *6-Chlor-flavon* über. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 181°.

0,1397 g Subst.: 5,44 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 13,8 Gef. Cl 13,8.

Mäßig löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Aceton.

Benzoat des 2-Benzoylaceto-4-chlor-phenols.

1 Mol *Natriumphenolat* läßt man mit 1 Mol Benzoylchlorid in wenig, über Natrium getrocknetem Benzol einige Stunden stehen, filtriert vom Kochsalz und verbläst das Benzol. Der Rückstand liefert nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 128,5 bis 129,5°.

0,1130 g Subst.: 2,90 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{22}H_{15}O_4Cl$ Ber. Cl 9,3 Gef. Cl 9,1.

Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Medien.

Versuche, aus diesem Körper durch Kondensation das 3-Benzoyl-6-chlorflavon darzustellen, scheiterten.[1])

[1]) Man hielt sich seinerzeit noch an das Bildungsschema I.

Digitized by Google

*6-Methyl-flavon.**

Aus dem *2-Aceto-4-methyl-phenol* nach der Darstellungsweise des 6-Chlor-flavons gewonnen. Zur Reinigung destilliert man es im Vakuum (Siedep.$_{12\,mm}$ 235°) und erzielt das reine Flavon[1]) in einer Ausbeute von 30 Proc.

Kondensation des 2-Aceto-4-chlor-phenols mit Ameisensäureester in Gegenwart von Natrium.

Allgemein stellte man fest, daß die Übertragung der Essigesterkondensation auf andere Ester und andere o-Acyl-phenole sehr schlechte Ausbeuten liefert.[2]) Daher sei nur eine Kondensation beschrieben, die eventuell praktisch verwertbar ist.

2-Formyl-aceto-4-chlor-phenol.

In eine Lösung von 3 g *2-Aceto-4-chlor-phenol* in 4 g Ameisensäureester gibt man allmählich unter Kühlung 0,9 g Natriumdraht. Nach dem Stehen über Nacht trägt man das zähe Reaktionsgemisch in Essigsäure (Vorsicht!), bläst Luft durch die Flüssigkeit und saugt den Oxymethylenkörper ab, den man mit heißem Schwerbenzin digeriert. Ausbeute 1,3 g. Aus schwach verdünntem Methylalkohol fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149° unter Zersetzung.

0,0755 g Subst.: 5,98 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_7O_3Cl$ Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 17,7.

Mäßig löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

6-Chlor-chromon.

Das *Oxymethylenderivat* löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwacher gelb-bläulicher Fluorescenz. Beim Ausspritzen mit Wasser erhält man in quantitativer Ausbeute das 6-Chlorchromon.[3]) Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

Anhang. Darstellung der 3- und 4-Phenyl-cumarine.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen tritt bei der Kondensation der 2-Acyl-phenole mit Säureanhydrid und Säuresalz

[1]) A. **421**, 93 (1924).
[2]) Vgl. H. E. Richter, Diss. Marburg 1926.
[3]) B. **54**, 912 (1921).

Digitized by Google

die Chromonbildung vollständig zurück, so daß man zu einheitlichen Cumarinen gelangt. Aus genetischen Gründen seien sie *hier* beschrieben.

3-Phenyl-4-methyl-6-chlor-cumarin.

Aus 5 g *2-Aceto-4-chlor-phenol*, 10 g Phenylessigsäurechlorid und 12 g Phenylacetat erhält man nach 2stündigem Erhitzen auf 180° ein Reaktionsgemisch, das nach dem Auskochen mit 2 n-Sodalösung und Verreiben mit warmer Natronlauge 6 g des Cumarins liefert. Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 190,5—191,5°.

0,1485 g Subst.: 5,49 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 13,1 Gef. Cl 13,1.

Schwer löslich in allen Mitteln, außer in Benzol und Aceton.

Das zu erwartende *Chromon* ließ sich auch nicht in Spuren nachweisen.

2-Benzoyl-4-chlor-phenol.

Aus dem *Benzoat* des *4-Chlor-phenols*[1]) mittels der Friesschen Verschiebung. Aus Methylalkohol schwachgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 93—94°.

0,1021 g Subst.: 4,44 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 15,3 Gef. Cl 15,4.

Mäßig löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

4-Phenyl-6-chlor-cumarin.

Aus 5 g *2-Benzoyl-4-chlor-phenol*, 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat durch 40stündiges Erhitzen auf 210°. Rohprodukt 5,5 g. Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 147—148°.

0,1190 g Subst.: 4,56 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 13,8 Gef. Cl 13,6.

Unlöslich in Schwerbenzin, merklich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aceton.

3,4-Diphenyl-6-chlor-cumarin.

Aus 3 g *2-Benzoyl-4-chlor-phenol*, 6 g Phenylessigsäurechlorid und 7 g Natrium-phenylacetat nach 16stündiger Einwirkungszeit bei 210°. Rohprodukt nach der üblichen Aufarbeitung 2,3 g. Umkrystallisieren aus

[1]) B. 42, 4372 (1909).

Digitized by Google

Alkohol unter Zusatz von Tierkohle liefert schwachgelbe Nadeln vom Schmelzp. 163,5—164°.

0,1453 g Subst.: 4,35 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{21}H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 10,7 Gef. Cl 10,6.

Außer in Benzol und Aceton schwer löslich in den organ. Medien.

III. Experimentelles zu dem Abschnitt „Aufklärung des Reaktionsmechanismus".

Methyläther des 2-Aceto-3,5-dimethyl-phenols.

2 g des *Methyläthers*[1]) kocht man mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat 7 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten zersetzt man das Essigsäureanhydrid vorsichtig durch Stehenlassen mit Wasser. Es krystallisiert das unveränderte Ausgangsprodukt aus.

Methyläther des 2-Acetylaceto-3,5-dimethyl-phenols.

5 g *Methyläther* des *o-Aceto-xylenols* kocht man mit 7 g Essigester und 0,6 g Natriumdraht 2 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Natriumsalz aus, das man scharf absaugt und mit Säure zersetzt. Das erstarrende Öl zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin den Schmelzp. 59—60°. Kugelige Aggregate. Ausbeute 3,5 g.

0,1741 g Subst.: 0,4507 g CO_2, 0,1151 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$ Ber. C 70,9 H 7,3

Gef. „ 70,6 „ 7,4.

Ziemlich löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den übrigen Solventien.

1 g des 1,3-Diketons erhitzt man mit 3 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 6 Stunden bei 180° (Ölbad). Es entsteht nach dem Zersetzen mit Wasser eine schmierige Masse, aus der sich durch Verreiben mit Natronlauge geringe Mengen des Ausgangsproduktes isolieren lassen.

Methyläther des 2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols.

10 g trocknes *Natriumphenolat*[2]) des *2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols* kocht man in benzolischer Suspension mit 2 Mol Dimethylsulfat 2–3 Stunden, wobei das gelbe Salz verschwindet. Nach dem Erkalten gibt man noch Äther zu und schüttelt die Lösung mit Wasser und Natronlauge durch. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbleibt ein erstarrendes Öl, das aus Benzin farblose Nadeln vom Schmelzp. 79—80° liefert. Ausbeute 8 g.

0,1385 g Subst.: 7,10 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 18,2.

---

[1]) B. 48, 1698 (1915).

[2]) Zur Darstellung gibt man 1 Mol Natriumalkoholat zu einem Mol des Phenols in Äther und saugt das Phenolat ab, das man mit Äther wäscht und im Vakuumexsiccator trocknet.

Digitized by Google

Schwer löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

30—40 stündiges Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der doppelten Menge Essigsäureanhydrid läßt das Produkt unverändert.

Acetat des 2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols.

Ein Veresterungsversuch des o-Aceto-phenols mit überschüssigem Acetylchlorid durch 8 stündiges Erhitzen liefert 70 Proc. des unveresterten Phenols zurück.

16 g *Natriumphenolat*[1]) des *2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols* suspendiert man in trocknem Benzol und läßt 16 g Acetylchlorid zutropfen. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß destilliert man zur Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids einen Teil des Lösungsmittels ab, gibt nach dem Erkalten Äther[2]) zu und saugt das abgeschiedene Kochsalz ab. Aus dem Filtrat verjagt man das Benzol-Äthergemisch und destilliert den resultierenden Ester im Vakuum; Siedep.$_{12\,mm}$ 165—167°. Aus eiskaltem Petroläther derbe Nadeln vom Schmelzp. 35—36°. Ausbeute 14 g.

0,1481 g Subst.: 6,65 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{11}H_{11}O_3Cl$ Ber. Cl 15,7 Gef. Cl 15,9.

Leicht löslich in den üblichen organ. Mitteln.

Kondensationsversuche mit dem Acetat des 2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenols.

5 g *Ester* kocht man mit 16 g Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat 9 Stunden unter Rückfluß. Das entstehende Reaktionsgemisch hat die gleiche Zusammensetzung wie das unter analogen Versuchsbedingungen aus dem freien 2-Aceto-4-chlor-5-methyl-phenol[3]) entstandene Kondensat. Eine Bestätigung der Auffassung, daß die Chromon-Cumarin-kondensation über den Ester des o-Aceto-phenols geht.

Versuche an diesem Ester, das Natriumacetat durch *Phosphorpentoxyd*, konz. *Schwefelsäure* oder durch *Zinkchlorid* zu ersetzen, führen zu Schmieren. Kocht man diese mit Natronlauge aus, so läßt sich in der alkalischen Lösung die *4-Methyl-5-chlor-salicylsäure* nachweisen; ein Zeichen, daß sich Chromon auch unter diesen Bedingungen bildet. Praktisch Verwertbares ergaben diese Versuche nicht.[4])

3 g des *Esters* mit 10 g Essigsäureanhydrid *ohne* Zusatz von Natriumacetat 4 Tage gekocht, verändern sich nicht.

10 g *Ester* erhitzt man mit 20 g Propionsäureanhydrid und 10 g Natriumpropionat 8 Stunden auf 190—200°. Nach dem Zersetzen mit Wasser saugt man den Niederschlag ab und kocht ihn mit 100 ccm 2n-Natronlauge am absteigenden Kühler, bis etwa 50 ccm Flüssigkeit übergegangen sind.

---

[1]) a. a. O. [2]) Um das Filtrieren zu erleichtern.

[3]) B. 57, 91 (1924).

[4]) Über Näheres vgl. Fr. Bangert, Diss. Marburg 1925.

Digitized by Google

Beim Versetzen des Destillates mit einer wäßrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat fällt sofort das *p-Nitrophenylhydrazon* des *Methyl-äthylketons* vom Schmelzp. 128°, wie sich aus der Mischprobe ergibt.

Nach dem Filtrieren des Kolbenrückstandes und dem Ansäuern läßt sich der entstehende Niederschlag durch Digestion mit Soda in die 4-Methyl-5-chlor-salicylsäure und in das *3,4,7-Trimethyl-6-chlor-cumarin* zerlegen. Dieses bildet aus Äthylalkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163°. Ausbeute 65 Proc.

0,1430 g Subst.: 6,55 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 15,9 Gef. C 16,2.

Unlöslich in Schwerbenzin, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

Umesterung des 2-Methyl-4-aceto-phenol-acetats zum Propionat.

Acetat des 2-Methyl-4-aceto-phenols.

Aus 12 g *2-Methyl-4-aceto-phenol*[1]), 18 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat, nach 1—2 stündigem Kochen. Aus Schwerbenzin Krystalle vom Schmelzp. 60—61°. Ausbeute 9 g.

0,1576 g Subst.: 0,3950 g CO_2, 0,0923 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,7 H 6,3
Gef. „ 68,4 „ 6,6.

Löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den üblichen Mitteln.

Propionat des 2-Methyl-4-aceto-phenols.

3 g des *Acetats* des *2-Methyl-4-aceto-phenols* erhitzt man mit 6 g Propionsäureanhydrid und 3 g Natriumpropionat 7 Stunden zum Sieden und gewinnt nach der Aufarbeitung ein farbloses Öl vom Siedep.$_{19\,mm}$ 171—174°. Ausbeute 2 g. Nach dem Rektifizieren siedet es unter 14 mm bei 168—169°.

0,1052 g Subst.: 0,2690 g CO_2, 0,0658 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$ Ber. C 69,9 H 6,9
Gef. „ 69,8 „ 7,0.

Zum gleichen Ester gelangt man durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf das Phenol, wie der Vergleich der Semicarbazone erhärtet.

---

[1]) Als Nebenprodukt bei der Verschiebung des *o-Kresolacetates* erhalten; B. 18, 2699 (1883).

Digitized by Google

Semicarbazon des 2-Methyl-4-aceto-phenol-propionats.

Aus 1 g *Propionsäureester*, 0,75 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,5 g Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung nach viertelstündigem Stehen. Aus Alkohol Kryställchen vom Schmelzp. 192—193° unter schwacher Zersetzung.

0,1440 g Subst.: 20,9 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{13}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 16,0 Gef. N 16,1.

Außer in Eisessig ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Medien.

Versuche zur Darstellung des 2-Oxy-2,6-dimethyl-chromanons.

Man löst 0,5 g *2-Acetylaceto-4-methyl-phenol* in absolutem Äther und sättigt ihn mit Salzsäuregas. Sofort fällt das salzsaure *Oxoniumsalz des 2,6-Dimethyl-chromons* in farblosen Nadeln aus, das nach dem scharfen Absaugen und Waschen mit salzsäurehaltigem Äther den Schmelzp. 120—123° unter Zersetzung zeigt. Digerieren mit Sodalösung führt zum 2,6-Dimethyl-chromon.

Man gibt Suspensionen des *Oxoniumsalzes*, des *2,6-Dimethyl-chromons* und des *Natriumphenolats*, des *2-Acetylaceto-4-methyl-phenols* in absolutem Äther in äquimolekularen Mengen zusammen. Nach einigem Schütteln saugt man das entstandene Natriumchlorid ab und läßt den Äther im Vakuum verdampfen. Es bleibt ein Gemisch des *2,6-Dimethyl-chromons* und des *2-Acetylaceto-4-methyl-phenols* zurück.

Zu dem in absoluten Äther gelösten *2-Acetylaceto-4-methyl-phenol* gibt man wenige Tropfen einer Salzsäure-Ätherlösung. Nach mehrstündigem Stehen läßt sich eine geringe Menge des Oxoniumsalzes absaugen, während im Filtrat nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum das unveränderte 1,3-Diketon festgestellt wird.

Acetat des 2-Bromaceto-4-methyl-phenols (?).

Man kocht 6,3 g *2-Bromaceto-4-methyl-phenol*[1]) mit 12 g Essigsäureanhydrid und 7 g Natriumacetat 3 Minuten und zersetzt das Anhydrid mit Wasser. Das abgeschiedene Öl nimmt man mit Äther auf, den man mit Wasser gründlich durchschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers geht das Öl im Vakuum unter 12 mm bei 150—210° über und zeigt im Verlauf der Destillation eine zähe, Häutchen bildende Konsistenz.

Bei der Einwirkung von *Magnesium* auf dieses vermutlich recht reichhaltige Gemisch in Grignardäther lassen sich auch unter veränderten Bedingungen keine Anzeichen einer Pyronringbildung feststellen.[2])

---

[1]) a. a. O.

[2]) Über andere Versuche s. Fr. Bangert, Diss. Marburg 1925.

Digitized by Google

Einwirkung von Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf das 2-Acetylaceto-4-methyl-phenol.

8 g *2-Acetylaceto-4-methyl-phenol* kocht man mit 16 g Propionsäureanhydrid und 8 g Natriumpropionat 2 Minuten, zersetzt die heiße Lösung vorsichtig mit Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf und schüttelt den Auszug mit Sodalösung, dann mit Wasser durch. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung leitet man Salzsäuregas ein und saugt das gefällte Oxoniumsalz des *2,6-Dimethyl-chromons* (3,6 g) ab. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Verdes Äthers eine Krystallmasse, die beim Verreiben mit Schwerdunstenbenzin 4 g des *2,6-Dimethyl-3-propionyl-chromons* liefern. Aus verdünntem Alkoholfarblose Nadeln vom Schmelzpunkt 81—82°.

0,1751 g Subst.: 0,4699 g CO_2, 0,0989 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_3$	Ber. C 73,0	H 6,1
	Gef. „ 73,2	„ 6,3.

Schwer löslich in Benzin, leicht löslich in den üblichen Solventien.

Das Propionyl-chromon liefert nach 1stündigem Kochen mit Sodalösung das 2,6-Dimethyl-chromon, das durch Ausfällen seines Oxoniumsalzes aus ätherischer Lösung gereinigt wird.

Acetat des 2-Oxy-2,3,3-trimethyl-6-chlor-8-aceto-chromanons.

5 g über das Semicarbazon gereinigtes *2-Isobutyro-4-chlorphenol*[1]) kocht man mit 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat 5 Stunden lang, zersetzt das überschüssige Anhydrid mit Wasser und destilliert die gewonnenen 5 g des Rohproduktes im Vakuum: Siedep.$_{12\,mm}$ 176—179°; nach dem Umkrystallisieren aus wenig eiskaltem Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 79,5—80°.

a) 0,1764 g Subst.: 5,51 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — b) 0,1464 g Subst.: 4,50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{17}O_5Cl$	Ber. Cl 10,9	
	Gef. „ a) 11,1,	b) 10,9.

Leicht löslich in den gebräuchlichen Medien.

---

[1]) H. Baum, Diss. Marburg 1925.

Digitized by Google

0,5 g des Acetats kocht man am absteigenden Kühler $^1/_4$ Stunde mit 2n-Natronlauge, wobei alles in Lösung geht. Durch Zugabe von p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat zu dem Destillat gewinnt man das rasch ausfallende *p-Nitro-phenyl-hydrazon des Methyl-i-propyl-ketons* vom Schmelzp. 105°.

3-Aceto-5-chlor-salicylsäure.

Den alkalischen Destillationsrückstand säuert man an, reinigt die ausfallende Säure durch Umlösen in Sodalösung und krystallisiert sie aus verdünntem Alkohol um. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 173—174°. Mit der *5-Chlor-salicylsäure* geben sie eine Depression von 20°.

0,1046 g Subst.: 4,94 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_7O_4Cl$ Ber. Cl 16,5 Gef. Cl 16,8.

Löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Alkoholischer Eisenchloridlösung erteilt die Salicylsäure die bekannte Violettfärbung.[1])

Kocht man *Isobutyrophenon*[2]) mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 24 Stunden lang, so resultiert — auch nach längerem Erhitzen — das Ausgangsprodukt, wie die Identität der dargestellten Semicarbazone[3]) zeigt.

[1]) Über Versuche, diese Säure synthetisch zu gewinnen, s. Hans E. Richter, Diss. Marburg 1926.

[2]) B. 22, 3250 (1889).

[3]) Chem. Soc. 99, 1882 (1911).

(Geschlossen am 19. Dezember 1925.)

Digitized by Google

Über die Konfiguration der Benzophenon-, Acetophenon- und Benzaldoxime;

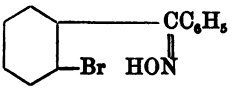
von *Jakob Meisenheimer*, *Paul Zimmermann* und *Udo v. Kummer*.

(6. Mitteilung zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung.)[1]

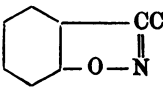
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 15. Oktober 1925.)

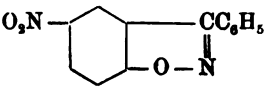
In der 4. Mitteilung[2]) sind Versuche beschrieben, aus der größeren oder geringeren Neigung o-substituierter Benzophenonoxime zur Bildung 5- oder 6-gliedriger Ringe (z. B. I → II)



I



II



III

auf die Konfiguration der betreffenden Oxime zu schließen. Das erzielte Ergebnis war nicht eindeutig entscheidend, aus verschiedenen Gründen. Bei den o-Chlor- und o-Brom-benzophenonoximen deshalb, weil es erstens nicht gelang, die Oxime in *beiden* möglichen Formen zu gewinnen und vergleichend nebeneinander zu prüfen, und zweitens, weil die Halogenwasserstoffabspaltung zu schwierig vor sich ging. In letzterer Hinsicht mußte sich leicht Wandel schaffen lassen, indem man in o- und p-Stellung zu den Halogenatomen Nitrogruppen einführte. In der Tat genügt schon die Einführung einer Nitrogruppe in p-Stellung, um das Halogen in dem Oxim so leicht beweglich zu machen, daß bereits in der Kälte mit verdünnter Natronlauge rasch Bildung von *2-Phenyl-4-nitro-indoxazen* (III)[3]) erfolgt. Steht noch eine zweite Nitrogruppe in o-Stellung, so sind die Oxime gar nicht mehr isolierbar; bei der Oximierung des *2-Chlor-* oder des *2-Brom-*, ja selbst des *2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenons* (VII) in saurer oder neutraler Lösung erhält man direkt das *Indoxazen* IV. Das Monokaliumsalz des 2-Oxy-3,5-di-

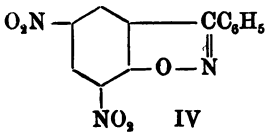
[1]) 5. Mitteilung: A. 444, 94 (1925).

[2]) J. Meisenheimer und H. Meis, B. 57, 289 (1924).

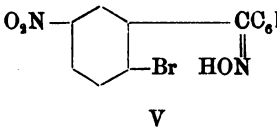
[3]) Bezifferung nach M. M. Richter.

Digitized by Google

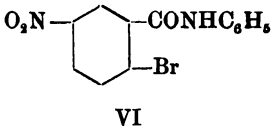
nitro-benzophenon-oxims wird sogar schon durch Wasser in Kaliumhydroxyd und Indoxazen IV gespalten. Während also



IV



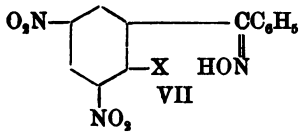
V



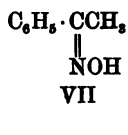
VI

das nicht nitrierte 2-Brom-benzophenon-oxim (I) erst beim längeren Kochen mit Kalilauge Bromwasserstoff verliert, und das 2-Oxy-benzophenon-oxim auf keine Weise zur Wasserabspaltung gebracht werden kann, verläuft hier die Schließung des Indoxazenringes mit spielender Leichtigkeit. Durch alkoholisches Kali wird der Ring ebenso leicht wieder aufgespalten.

Daß die große Verschiedenheit in der Neigung zur Indoxazenbildung bei den vorgenannten Oximen nicht auf andersartige räumliche Lagerung der Oximidogruppe zurückzuführen ist, folgt aus ihrem Verhalten bei der *Beckmannschen Umlagerung.* Es entstehen stets *im Säurerest substituierte Benzanilide*; wie o-Brom-benzophenon-oxim (I) in o-Brom-benzanilid, so geht das *2-Brom-5-nitro-benzophenon-oxim* (V) in *2-Brom-5-nitro-benzanilid* (VI) über usw. Beim 2-Chlor- und 2-Brom-5-nitro-benzophenon-oxim beobachteten wir außerdem, wenn als umlagerndes Mittel Phosphorpentachlorid verwendet wurde, das Auftreten eines alkalilöslichen, phosphorsäurehaltigen Nebenproduktes. Versuche, auch das 2-Phenyl-4,6-dinitro-indoxazen umzulagern, scheiterten an der zu großen Festigkeit des Indoxazenringes.



VII



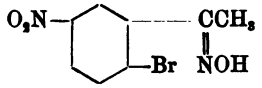
VII

Die Leichtigkeit, mit der bei den nitrierten o-substituierten Benzophenon-oximen die Schließung des Indoxazenringes erfolgt, macht nun aber für alle genannten Oxime die Nachbarschaft von Oxim-hydroxyl und o-Substituenten höchst wahrscheinlich. Unterstellt man daher die angegebenen Konfigurationsformeln (I, V und VII) als richtig (sie werden im folgenden noch scharf

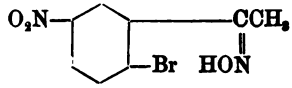
Digitized by Google

bewiesen werden), so folgt, daß in allen diesen Beispielen die *Beckmannsche Umlagerung* im Sinne meiner Auffassung verläuft.

Anzeichen für das Auftreten einer zweiten isomeren Form fanden wir bei den untersuchten Benzophenon-oximen nicht. Offenbar ist der Unterschied in der orientierenden Wirkung auf das Oxim-hydroxyl zwischen Phenyl- und o-substituierter Phenylgruppe so groß, daß im allgemeinen nur noch eine Form existenzfähig ist. Es galt, die Phenylgruppe durch einen geeigneteren Rest zu ersetzen. Wir wählten den *Methyl*rest. Das *Acetophenon-oxim* ist zwar auch nur in einer Form bekannt, und zwar, wie im folgenden gezeigt wird, in der *cis*-Methylform VIII. Aus den grundlegenden Arbeiten von A. Hantzsch und seinen Schülern[1]) wissen wir aber, daß o-substituiertes Phenyl und Methyl sich in ihrer orientierenden Wirkung näher stehen, als Phenyl und Methyl. Daher war zu hoffen, daß *o-substituierte Acetophenon-oxime* in beiden Formen erhältlich sein würden. Diese Voraussicht hat sich bestätigt. Bei der Oximierung des *2-Brom-5-nitro-acetophenons* (die Nitrogruppe ist wie oben zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Halogens erforderlich) in essigsaurer Lösung entstehen nebeneinander zwei Oxime. Davon ist das in größerer Menge sich bildende (β-Oxim) ziemlich unbeständig und geht zum Teil schon beim Umkrystallisieren und beim Fällen alkoholischer Lösungen mit Wasser, vollständig beim Schmelzen in das andere (α-Form) über. Umgekehrt begünstigt Erwärmen mit Eisessig die labile Form. Man wird



IX (α-Oxim, Schmelzp. 171°)



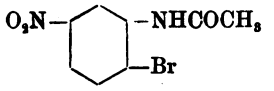
X (β-Oxim, Schmelzp. 132°)

geneigt sein, dem stabileren α-Oxim die dem Acetophenonoxim VIII entsprechende Konfiguration IX zu geben. Diesen Schluß bestätigt das Ergebnis der *Beckmannschen Umlagerung*: Wie das Acetophenon-oxim Acetanilid, so liefert das α-2-Brom-5-nitro-acetophenon-oxim *Acet-2-brom-5-nitro-anilid* XI; das labile

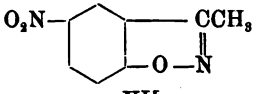
[1]) Vgl. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, 1904, S. 285.

Digitized by Google

β-Oxim X hat sich dagegen bisher überhaupt nicht nach Beckmann umlagern lassen.[1])



XI



XII

Die beiden isomeren Oxime verhalten sich gegen Natronlauge völlig verschieden: *Das stabile wird selbst von heißen wäßrigen Alkalien nur langsam angegriffen, das labile dagegen liefert schon mit kalter Natronlauge rasch 2-Methyl-4-nitro-indoxazen XII,* während gleichzeitig ein geringer Teil in α-Oxim umgewandelt wird. *Durch dieses Verhalten sind die Formeln IX für das stabile und X für das labile streng bewiesen und somit zugleich an einem neuen Beispiel einwandfrei festgestellt, daß die Beckmannsche Umlagerung einen der bisher üblichen Meinung entgegengesetzten Verlauf nimmt.*

Vor vielen Jahren hat A. Claus[2]) gezeigt, daß eine Reihe *methylsubstituierter o-Halogen-acetophenon-oxime* (*2-Chlor- und 2-Brom-5-methyl-, 2-Chlor-4,5-dimethyl-aceto-phenon-oxim*) im Gegensatz zu den *o-Halogen-benzophenon-oximen* selbst bei stundenlangem Kochen mit starker Kalilauge keinen Halogenwasserstoff abspalten, und hat daraus geschlossen, daß die genannten o-substituierten fettaromatischen Ketoxime einem anderen Typus angehören, als die zum Vergleich herangezogenen Benzophenonoxime. Nachdem es nunmehr gelungen ist, o-halogensubstituierte Acetophenon-oxime in beiden möglichen stereoisomeren Formen zu gewinnen und darzutun, daß die eine dieser Formen sich wie die Clausschen Acetophenon-oxime, die andere wie die o-Halogen-benzophenon-oxime gegenüber Alkalien verhält, wird man nicht anstehen, die Beobachtungen von Claus im Verein mit denen von V. Meyer[3]) und den unsrigen als vollgültigen Beweis dafür zu betrachten, daß die *o-halogensubstituierten Acetophenon-oxime,* soweit sie nur in einer Form vorliegen, Kern-

[1]) Es erscheint recht einleuchtend, daß der starke Widerstand der Form X gegen die *Beckmannsche Umlagerung* auf den geringeren freien Affinitätsbetrag der Methylgruppe im Vergleich zum aromatischen Rest zurückzuführen ist [vgl. K. v. Auwers und O. Jordan, B. 58, 28 (1925)].

[2]) J. pr. 46, 20 (1892).

[3]) B. 25, 1498 u. 3293 (1892).

Digitized by Google

halogen und Oxim-hydroxyl nicht in Nachbarschaft enthalten, also *syn*-Methylformen sind, daß dagegen den ausnahmslos nur in einer Form bekannten *o-Halogen-benzophenon-oximen* die *anti*-Phenylkonfiguration zugeschrieben werden muß. Bei der *Beckmannschen Umlagerung* aber wandert im ersteren Falle der aromatische Rest, bei den o-substituierten Benzophenon-oximen die Phenylgruppe, d. h. *jedesmal das der Hydroxylgruppe abgewandte Radikal.*

Nach alledem kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die bisherige Methode der Konfigurationsbestimmung der Ketoxime aus ihrem Verhalten bei der Beckmannschen Umlagerung zu falschen Schlüssen geführt hat und daß die *Raumformeln der Ketoxime ganz allgemein abzuändern, d. h. daß syn- und anti-Formen zu vertauschen sind.* Dementsprechend ist auch die von A. Hantzsch[1]) aufgestellte Skala, in der die Radikale nach ihrer anziehenden bzw. abstoßenden Wirkung auf das Oxim-hydroxyl geordnet sind, umzudrehen: Die CH_3-Gruppe besitzt am meisten anziehende, die COOH- und CH_2COOH-Gruppe am meisten abstoßende Kraft.[2])

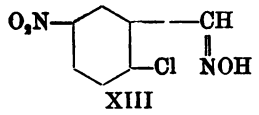
Nicht ohne weiteres wird man unsere Ergebnisse auf die *Aldoxime* zu übertragen geneigt sein, sondern es war erwünscht, deren Konfiguration gesondert zu erweisen. Wir schlugen dazu denselben Weg ein, der bei den Ketoximen zum Erfolg geführt hat, d. h. wir begannen die Untersuchung der *2-Chlor-5-nitro-benzaldoxime.* Durch direkte Oximierung entsteht nur ein einziges Oxim (*α*-Oxim, Schmelzp. 152°); dieses spaltet, wie bereits bekannt, bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali langsam Chlorwasserstoff ab und geht dabei in *Nitro-salicylsäurenitril* (XVI) über. Da *2-Oxy-5-nitro-benzaldoxim* unter den gleichen Umständen nicht verändert wird, muß man schließen, daß die Bildung des Nitrils nicht über das genannte Oxy-oxim, sondern unter vorübergehender Entstehung des Indoxazens XV[3]) vor sich geht.

[1]) B. 25, 2168 (1892).

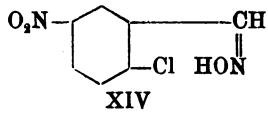
[2]) Ein ausgezeichnetes Beispiel dafür ist die leichte Bildung des *5-Nitro-indoxaxen-2-carbonsäureesters* [W. Borsche, A. 390, 1 (1912)].

[3]) In 2-Stellung nicht substituierte Indoxazene lagern sich ungemein leicht in Salicylsäurenitrile um, vgl. V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie, 1920, II, 3, 513.

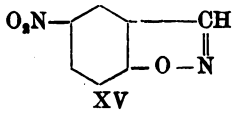
Digitized by Google



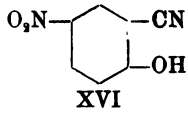
XIII



XIV



XV



XVI

Während wir mit Versuchen zur Darstellung des stereoisomeren Oxims beschäftigt waren, erschien eine Arbeit von O. Brady und G. Bishop[1]), in der das von uns erstrebte Ziel bereits erreicht war. Die englischen Autoren haben die beiden Oxime miteinander auf ihr Verhalten gegen verdünnte Natronlauge verglichen und festgestellt, daß das durch Umlagerung des *α*-Oxims mit Salzsäure erhältliche *β-Oxim* (Schmelzp. 176°) sehr viel leichter Chlorwasserstoff verliert als das *α*-Oxim. Daraus folgen die Formeln XIII für das *α*-Oxim und XIV für das *β*-Oxim. Bei einer Nachprüfung haben wir die Angaben von Brady und Bishop bestätigt gefunden.

Für die 2-Chlor-5-nitro-benzaldoxime ergibt sich also ganz ähnlich wie für die entsprechenden Acetophenon-oxime, daß *beide* Stereoisomere unter geeigneten Umständen Halogenwasserstoff abzuspalten imstande sind, wenn auch die eine Form viel schwieriger als die andere. Um diese Tatsache zu erklären, liegt es nahe, anzunehmen, daß die schwerer halogenwasserstoffabspaltenden *α*-Formen (IX, bzw. XIII) sich zunächst in die Isomeren (X, bzw. XIV) umlagern. Diese Vorstellung erscheint durchaus ungezwungen, weil man hier von einer eigentlichen Säure- oder Alkalistabilität der Isomeren nicht reden kann. Die *α*-Formen werden zwar durch Säuren in die *β*-Formen umgelagert, aber die Umwandlung ist unvollständig; es kommt zu einem Gleichgewicht. Wir überzeugten uns, daß konzentrierte Salzsäure auch bei sehr langer Einwirkung *α*-2-Chlor-5-nitro-benzaldoxim nur etwa zu einem Drittel in das *β*-Oxim umwandelt; und umgekehrt bildet unter den gleichen Bedingungen reines *β*-Oxim *α*-Oxim zurück. Daß auch in alkalischer Lösung ein ähnlicher Gleichgewichtszustand eintritt, läßt sich nicht direkt feststellen, weil die *β*-Formen eben zu leicht in Indoxazene übergehen, aber unwahrscheinlich ist es nicht. Man kommt indessen auch ohne die Annahme einer Umlagerung aus, wenn man im Auge behält, daß sich theoretisch zwar voraussehen läßt, daß von zwei solchen Stereoisomeren das eine *leichter* als das andere reagieren wird, daß aber die Theorie keineswegs die *völlige Inaktivität* der einen Form fordert, zumal die Lagen der Hydroxylgruppe in beiden Isomeren sich kaum durch einen großen Winkel

[1]) Soc. 127, 1357 (1925).

Digitized by Google

voneinander unterscheiden werden. Es könnte daher sehr wohl bei den α-Oximen die Halogenwasserstoffabspaltung auch direkt vor sich gehen.[1])

Das Verhalten der Acetylverbindungen beider Oxime — das α-Derivat liefert nach Brady und Bishop bei der Verseifung das α-Oxim zurück, das β-Derivat geht unter Abspaltung von Essigsäure und Ammoniak in 2-Chlor-5-nitro-benzoesäure über — zeigt, daß das α-Oxim im Sinne der alten Hantzschschen Schlußweise als *anti*-, das β-Oxim als *syn*-Form zu bezeichnen wäre, wobei die Angabe *syn*- oder *anti*- sich bekanntlich auf die Lagerung des Oxim-hydroxyls gegenüber dem Aldehyd-Wasserstoffatom bezieht. Die Methode führt also zu der umgekehrten Verteilung der Raumformeln (β-Oxim = XIII und α-Oxim = XIV). Da das neue Verfahren, die Ringschlußprobe, unbedingt das vertrauenswürdigere ist, so ist damit die experimentelle Grundlage geschaffen, die uns berechtigt, bei den Aldoximen ebenso wie bei den Ketoximen die bisher gebräuchlichen aus der Beckmannschen Umlagerung erschlossenen Konfigurationsformeln für die Stereoisomerenpaare zu vertauschen. Es kommt also z. B. derjenigen Form des *Mesitylaldoxims*, die ungewöhnlich leicht Wasser abspaltet (Schmelzpunkt 179°), die Formel XVII zu, Wasserstoffatom und Hydroxylgruppe stehen in *trans*-Stellung zueinander; das stereoisomere Oxim (XVIII) gibt bei der Beckmannschen Umlagerung Formmesidid (XIX), d. h., der der Hydroxylgruppe nicht benachbarte

$(CH_3)_3C_6H_2CH$ $(CH_3)_3C_6H_2CH$ $(CH_3)_3C_6H_2NHCHO$
XVII ‖ XVIII ‖ XIX
HON NOH

Rest wandert. Unsere Schlußfolgerungen sind, wie man sieht, den von K. v. Auwers und O. Jordan[2]) über den gleichen Gegenstand angestellten Betrachtungen gerade entgegengesetzt.

Brady und Bishop[3]) bezweifeln die Beweiskraft der Reaktion, die den Anstoß zu den neueren Untersuchungen über die Konfiguration der Oxime gegeben hat, die oxydative Aufspaltung des Triphenyl-isoxazol-ringes zu Benzoyl-β-benziloxim und zwar in zweifacher Hinsicht. Nachdem von

[1]) Von den beiden Möglichkeiten, die Brady und Bishop außerdem in Betracht ziehen (a. a. O., S. 1360), ist jedenfalls die zweite ausgeschlossen, dadurch, daß, wie bereits erörtert, das dort als Zwischenprodukt angenommene 2-Oxy-5 nitro-benzaldoxim mit Alkali unter gleichen Bedingungen nicht in Nitro-salicylsäure-nitril übergeht.

[2]) B. 58, 32 (1925). [3]) Soc. 127, 1858 (1925).

Digitized by Google

Brady und seinen Mitarbeitern gezeigt ist, daß das *syn*-Zimt- und *syn*-o-Methoxy-zimt-aldoxim die Benzoylderivate der *anti*-Oxime liefern, halten sie eine solche Konfigurationsänderung auch bei der Benzoylierung des β-Benziloxims für möglich, lassen dabei aber außer Acht, daß die Benzoyl-*anti*-zimt-aldoxime bei der Verseifung nicht das *syn*-Oxim zurückliefern, aus dem sie entstanden sind, sondern *anti*-Oxim ergeben, während das Benzoyl-β-benziloxim glatt zu dem Ausgangsoxim verseift wird. Es liegt also nicht der mindeste Anlaß vor, die konfigurative Zusammengehörigkeit des β-Benziloxims und seines Benzoylderivates zu bezweifeln. Zu allem Überfluß hat aber auch noch kürzlich E. P. Kohler[1]) gefunden, daß bei der Sprengung eines anderen, ähnlichen Ringsystems direkt β-Benziloxim selbst erhalten wird.

Das zweite Bedenken von Brady und Bishop hat keine größere Berechtigung. Sie halten wegen des nicht normalen Verhaltens bei der Verseifung — Zerfall in Benzonitril und 2 Mole Benzoesäure — die Konstitution des Benzoyl-α-benziloxims für unsicher. Abgesehen davon, daß das Verhalten dieses Körpers bei der Reduktion[2]) jede andere Formulierungsmöglichkeit ausschließt, haben wir jetzt noch eine Feststellung gemacht, die von neuem dartut, daß das Benzoyl-α-benziloxim wirklich das normale Benzoylderivat vorstellt. Eine Nachprüfung des Verhaltens des *Acetyl-*[3]) *und Propionyl-α-benziloxims*, an deren Konstitution wegen ihrer Verseifbarkeit zu α-Benziloxim kein Zweifel bestehen kann, ergab nämlich, daß auch diese bei der Verseifung nur zum Teil α-Benziloxim zurückliefern, zum größeren Teil aber ebenfalls in Benzonitril und 2 Mol Säure zerfallen. Ausschließlich die letztere Art der Spaltung erleidet das *Zimtsäurederivat*, und die *Chlor-acetylverbindung* zerfällt bereits beim Versuch, sie darzustellen, in dieser Richtung.

Die Nitrilspaltung der Acyl-α-benziloxime ist in Parallele zu setzen mit dem analogen Zerfall der Acyl-β-aldoxime in Nitril und Säure:

1. $$\begin{matrix} C_6H_5—C—COC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5COON \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CN \\ C_6H_5COOH \end{matrix} + HOCOC_6H_5,$$

2. $$\begin{matrix} C_6H_5—CH \\ \| \\ CH_3COON \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CN \\ CH_3COOH \end{matrix}$$

[1]) Am. Soc. **46**, 1733 (1924).

[2]) J. Meisenheimer u. W. Lamparter, B. **57**, 277 (1924); vgl. auch J. Meisenheimer u. H. Lange, B. **57**, 283 (1924).

[3]) K. Auwers u. V. Meyer, B. **22**, 545 (1889).

Digitized by Google

und man muß diese Reaktion geradezu als einen *Beweis für die Konfigurationsgleichheit beider Körperklassen* betrachten.

Dem Nomenklaturvorschlag von Brady und Bishop, die Bezeichnungen *syn-* und *anti-*, jedenfalls vorläufig, ganz aufzugeben und die stereoisomeren Aldoxime nach bestimmten chemischen Merkmalen einfach als α- und β-Oxime zu unterscheiden, schließen wir uns an. Nach dem gleichen Prinzip sind wir bereits bei der Benennung der Benziloxime vorgegangen. In der Acetophenonreihe wird es sich empfehlen, diejenigen Oxime, die bei der Beckmannschen Umlagerung den aromatischen Rest wandern lassen und im allgemeinen die stabileren sind, als α-Verbindungen zu bezeichnen.

Beschreibung der Versuche.

2-Brom-3,5-dinitro-benzoesäure.

Die erforderliche *o-Brombenzoesäure*[1]) erhält man am reinsten, wenn man die diazotierte Anthranilsäure in eine Kupferbromürlösung von 70—80° einfließen und dann nur etwa 1 Stunde stehen läßt (Ausbeute 84 Proc., Schmelzp. 148°). 60 g dieser Säure werden, entsprechend der von F. Ullmann[2]) für 2-Chlor-3,5-dinitro-benzoesäure gegebenen Vorschrift, in 500 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 50° erwärmt und 30 g fein gepulvertes Kaliumnitrat hinzugegeben. Nachdem man die Temperatur auf 110° gesteigert, trägt man unter dauerndem Schütteln weitere 120 g Salpeter (im ganzen 5 Mol) ein. Die Temperatur wird nun zwischen 130—140° erhalten, bis die Flüssigkeit sich nicht weiter aufhellt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis. Ausbeute 86 Proc. d. Th. an nahezu reiner Säure (Schmelzp. 211°). Durch Umkrystallisieren aus viel Wasser gewinnt man sie in blaßgelben Nadeln vom Schmelzp. 213°.

0,1412 g Subst.: 0,1507 g CO_2, 0,0151 g H_2O. — 0,1342 g Subst.: 11,4 ccm trocknen N (19°, 727 mm).

$C_7H_3O_6N_2Br$ (291,0)	Ber. C 28,87	H 1,04	N 9,63
	Gef. „ 29,11	„ 1,20	„ 9,50.

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

2-Brom-3,5-dinitro-benzophenon.

30 g 2-Brom-3,5-dinitro-benzoesäure werden mit 25 g Phosphorpentachlorid (ber. 21,5 g) vermischt und, nachdem

[1]) C. Graebe, A. 276, 56 (1893). [2]) A. 366, 82 (1909).

Digitized by Google

Lösung eingetreten, noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert (Badtemperatur bis 100°), das beim Abkühlen erstarrende Säurechlorid in 150 ccm Benzol gelöst und mit 17 g Aluminiumchlorid (etwa $1^1/_4$ Mol) 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei färbt sich die zunächst braunrote Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines tiefdunkel gefärbten Niederschlages bald schwarzgrün. Man zerlegt vorsichtig mit Eis und etwa 20 ccm konz. Salzsäure, hebt die benzolische Schicht ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser und Natronlauge, versetzt schließlich wieder mit Salzsäure und bläst das Benzol mit Dampf ab. Dabei scheidet sich das Keton in braunen Klumpen ab; es wird durch längeres wiederholtes Kochen mit Tierkohle in benzolischer Lösung rein erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 35 g (97 Proc. d. Th.). Das Keton krystallisiert in feinen blaßgelben Nädelchen, die bei 153—154° schmelzen.

0,1450 g Subst.: 0,2371 g CO_2, 0,0286 g H_2O. — 0,1368 g Subst.: 9,6 ccm trocknen N (17,5°, 740 mm).

$C_{13}H_7O_5N_2Br$ (351,0)	Ber.	C 44,44	H 2,01	N 7,98
	Gef.	„ 44,60	„ 2,21	„ 8,03.

Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig unlöslich in Wasser.

Versuche, das Keton durch direkte Nitrierung des o-Brombenzophenons zu gewinnen, hatten ein wenig günstiges Ergebnis.

2-Phenyl-4,6-dinitro-indoxazen (IV).

1,5 g Keton werden in 120 ccm Alkohol heiß gelöst und mit einer kalten wäßrigen Lösung von 1,2 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol) und 1,4 g entwässertem Natriumacetat (4 Mol) versetzt. Die zuerst tiefdunkelrote Flüssigkeit färbt sich schnell, in einigen Minuten, unter Abscheidung orangegefärbter Blättchen heller, schließlich intensiv gelb. Nun wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert, mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel Eisessig umgelöst. Schmelzp. 242—243° unter Zersetzung. Ausbeute 1,2 g = 98 Proc. d. Th.

0,1480 g Subst.: 0,2970 g CO_2, 0,0354 g H_2O. — 0,1122 g Subst.: 14,6 ccm trocknen N (19°, 743 mm).

$C_{13}H_7O_5N_3$ (285,1)	Ber.	C 54,72	H 2,47	N 14,74
	Gef.	„ 54,73	„ 2,68	„ 14,87.

Digitized by Google

Orangegelbe Blättchen[1]), in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst schwer bzw. unlöslich, löslich aber bei längerem Kochen in verdünnter Natronlauge unter Dunkelfärbung.

Werden 0,5 g Indoxazen mit einer Lösung von 0,2 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol versetzt und unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen, so entsteht das *Kaliumsalz des 2-Oxy-3,5-dinitro-benzophenons* als roter Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet zwischen 180 und 200° unter Schwarzfärbung sich zersetzt.

0,1074 g Subst.: 0,0269 g K_2SO_4.
$C_{13}H_8O_6N_2K$ (341,2) Ber. K 11,46 Gef. K 11,24.

Beim Übergießen mit Wasser tritt erst teilweise Lösung, dann namentlich beim Erwärmen rasch Abscheidung des Indoxazens unter Entfärbung der Flüssigkeit ein.

Nach 12stündigem Erhitzen mit der 4fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das Indoxazen unverändert wiedergewonnen.

2-Chlor- und *2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon*[2]) liefern bei der Behandlung mit Hydroxylamin in schwach essigsaurer Lösung zwar etwas langsamer, aber ebenso vollständig das gleiche Indoxazen.

2-Chlor-5-nitro-benzophenon-oxim.

Das Keton schmilzt, nach F. Ullmann und E. Mallet[3]) dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert, bei 89° (statt 86°). Bei vielstündigem Kochen mit Hydroxylamin in schwach alkalischer oder essigsaurer alkoholischer Lösung bleibt es im wesentlichen unverändert. Zur Umwandlung in das *Oxim* werden 6 g Keton mit 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat (3 Mol) in 30 ccm Alkohol $2^1/_2$ Stunden lang im Rohr auf 140—150° erhitzt; eine herausgenommene Probe muß beim Verdünnen mit Natronlauge klar bleiben. Der Bombeninhalt wird mit Wasser stark ver-

[1]) W. R. Cathcart u. Viktor Meyer [B. 25, 3296 (1892)] erhielten durch Nitrierung des 2-Phenyl-indoxazens ein Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 239—241° in *weißen* Flocken; wir haben unser Präparat, das wir für mit jenem identisch halten, durch Kochen mit Tierkohle nicht entfärben können.

[2]) F. Ullmann u. J. Broido, B. **39**, 358, 359 (1906).

[3]) B. **31**, 1695 (1898).

Digitized by Google

dünnt, der blaßgelbe flockige Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1146 g Subst.: 0,2369 g CO_2, 0,0356 g H_2O. — 0,1681 g Subst.: 15,2 g ccm trocknen N (18°, 737 mm).

$C_{13}H_9O_3N_2Cl$ (276,5)	Ber.	C 56,41	H 3,28	N 10,13
	Gef.	„ 56,38	„ 3,47	„ 10,29.

Kleine, fast farblose Körnchen vom Schmelzp. 180°; ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Äther, unlöslich in Wasser.

2-Phenyl-4-nitro-indoxazen (III).

1,4 g 2-Chlor-5-nitro-benzophenon-oxim werden in 30 ccm verdünnter Natronlauge gelöst; schon nach kurzer Zeit trübt sich die dunkelgelbe Flüssigkeit und erstarrt beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach etwa 10 Minuten zu einem Krystallbrei, der, abgesaugt, getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert, gelblichweiße Nädelchen vom Schmelzp. 143° liefert.

0,1100 g Subst.: 0,2622 g CO_2, 0,0355 g H_2O. — 0,1122 g Subst.: 11,6 ccm trocknen N (19°, 743 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2$ (240,1)	Ber.	C 64,98	H 3,36	N 11,67
	Gef.	„ 65,01	„ 3,61	„ 11,82.

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, nur in Alkohol etwas weniger, sehr schwer in Wasser. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Indoxazen allmählich, wahrscheinlich unter Aufsprengung des Ringes, in ein alkalilösliches Produkt verwandelt.

Umlagerung des 2-Chlor-5-nitro-benzophenon-oxims nach Beckmann.

Eine Lösung von 4,2 g Oxim in 100 ccm absolutem Äther wird unter Eiskühlung mit 4,7 g feingepulvertem Phosphorpentachlorid ($1^1/_2$ Mol) versetzt. Nach $^1/_4$ Stunde wird Eis und bis zur Lösung der ausgeschiedenen Nädelchen Äther hinzugegeben, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und bis zur starken Krystallabscheidung eingeengt. Erhalten: Zuerst 1,9 g vom Schmelzp. 155°, darauf 0,6 g vom Schmelzpunkt 149° und schließlich nach Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge noch 0,15 g vom Schmelzp. 155—156°, das sind im ganzen 63 Proc. d. Th. an *2-Chlor-5-nitro-benzanilid.* Nach Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmelzp. 158°.

0,1072 g Subst.: 0,2224 g CO_2, 0,0321 g H_2O. — 0,1047 g Subst.: 9,6 ccm trocknen N (23°, 747 mm).

$C_{13}H_9O_3N_2Cl$ (276,5)	Ber.	C 56,41	H 3,28	N 10,13
	Gef.	„ 56,58	„ 3,35	„ 10,39.

Digitized by Google

Zum Vergleich wurde das *Anilid* synthetisch hergestellt: 0,75 g *2-Chlor-5-nitro-benzoylchlorid*[1]) werden mit 0,65 g Anilin (2 Mol) auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch; es wird zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure angerieben und ausgewaschen. Das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158° schmelzende Präparat ergab mit dem Umlagerungsprodukt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus der alkalischen Waschflüssigkeit fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein zunächst voluminöser, bald krystallinisch werdender weißer Niederschlag (1,3 g), der sich in Äther und Alkohol spielend, in Benzol und heißem Wasser nur schwer löst. Durch nochmaliges Aufnehmen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert schmilzt er bei 136—138°. Die Analyse bestätigte die Vermutung, es sei durch die Einwirkung des überschüssigen Phosphorpentachlorids in einem Teil des Oxims oder seines Umlagerungsproduktes der Phosphorsäurerest PO_3H_2 eingeführt worden. Der Körper enthält 1 Mol Krystallwasser, welches er im evakuierten Schwefelsäureexsiccator nicht, wohl aber im Vakuumtrockner bei 61° abgibt.

0,0660 g Subst. (exsiccatortrocken): 0,1015 g CO_2, 0,0197 g H_2O. — 0,0995 g Subst.: 6,6 ccm trocknen N (16°, 734 mm).

$C_{13}H_{10}O_6N_2ClP + H_2O$ (374,6)	Ber. C 41,64	H 3,23	N 7,48
	Gef. „ 41,94	„ 3,34	„ 7,57.

0,0703 g Subst. (bei 61° im Vakuum getrocknet): 0,1128 g CO_2, 0,0197 g H_2O. — 0,0791 g Subst.: 5,6 ccm trocknen N (18°, 723 mm).

$C_{13}H_{10}O_6N_2ClP$ (356,6)	Ber. C 43,75	H 2,83	N 7,86
	Gef. „ 43,76	„ 3,14	„ 7,90.

Die Phosphorprobe fiel positiv aus. Die Bildung des phosphorhaltigen Nebenproduktes trat in anderen Versuchen stärker zurück und es wurden dann bis 84 Proc. Anilid gefunden.

2-Brom-5-nitro-benzophenon.

Dieses Keton wird analog der von F. Ullmann und E. Mallet[2]) gegebenen Vorschrift für die Darstellung des Chlorderivates bereitet. Nach dem Umlösen aus Alkohol schwach braun gefärbte derbe Nadeln vom Schmelzp. 121°; leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol.

0,0958 g Subst.: 4,0 ccm trocknen N (17°, 728 mm). — 0,1962 g Subst.: 0,1195 g AgBr.

$C_{13}H_9O_3NBr$ (306,0)	Ber. N 4,58	Br 26,12
	Gef. „ 4,71	„ 25,92.

[1]) F. Ullmann u. E. Mallet, B. 31, 1695 (1898).
[2]) B. 31, 1695 (1898).

Digitized by Google

2-Brom-5-nitro-benzophenon-oxim.

Herstellung wie beim Chlor-keton-oxim beschrieben. Grobkörnige, blaßgelbe Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 195—196°, durchweg schwerer löslich als die entsprechende Chlorverbindung.

0,0980 g Subst.: 7,6 ccm trocknen N (16°, 729 mm). — 0,1661 g Subst.: 0,0958 g AgBr.

$C_{13}H_9O_3N_2Br$ (321,0)	Ber. N 8,73	Br 24,90
	Gef. „ 8,79	„ 24,55.

Die *Indoxazenbildung* erfolgt ebenso glatt wie bei der Chlorverbindung. Auch die *Umlagerung nach Beckmann* nimmt den gleichen Verlauf: Bei Anwendung von 3,5 g Oxim und 3 g Phosphorpentachlorid (1,3 Mol) wurden erhalten: 2,7 g (77 Proc.) *2-Brom-5-nitro-benzanilid* und 0,6 g phosphorhaltige Nebenprodukte (14 Proc.). Die Identität des Anilids wurde durch Vergleich mit einem synthetisch hergestellten Präparat[1]) sicher gestellt, den Schmelzpunkt fanden wir 2° höher (168—169°). Das aus viel heißem Wasser umgelöste phosphorhaltige Nebenprodukt schmilzt unscharf bei 135—139°.

0,0992 g Subst. (bei 61° im Vakuum getrocknet): 6,3 ccm trocknen N (16°, 724 mm).

$C_{13}H_{10}O_6N_2BrP$ (401,1)	Ber. N 6,99	Gef. N 715.

2-Methoxy-5-nitro-benzophenon.

6 g 2-Chlor-5-nitro-benzophenon werden in 40 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,55 g Natrium in 8 ccm Methylalkohol 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; dann wird das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand (4,8 g = 82 Proc. d. Th.) aus Aceton umgelöst; das Keton krystallisiert in derben schwach gelb gefärbten Krystallen, die bei 129° schmelzen; in Alkohol ist es ziemlich, in Aceton leicht löslich.

0,1304 g Subst.: 0,3116 g CO_2, 0,0533 g H_2O. — 0,1418 g Subst.: 7,2 ccm trocknen N (21°, 732 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$ (257,1)	Ber. C 65,35	H 4,31	N 5,45
	Gef. „ 65,17	„ 4,57	„ 5,68.

2-Methoxy-5-nitro-benzophenon-oxim.

Die Oximierung nach dem beim 2-Chlor-5-nitro-benzophenon angegebenen Verfahren ergibt in quantitativer Ausbeute das gewünschte *Oxim*, das aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 195° krystallisiert.

---

[1]) A. Grohmann, B. 24, 3809 (1891).

Digitized by Google

0,1556 g Subst.: 0,3525 g CO_2, 0,0643 g H_2O. — 0,1095 g Subst.: 10,0 ccm trocknen N (16°, 730 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ (272,1)	Ber. C 61,74	H 4,45	N 10,30
	Gef. „ 61,78	„ 4,62	„ 10,36.

Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Äther führt sehr glatt — ohne Bildung eines phosphorhaltigen Nebenprodukts — zu *2-Methoxy-5-nitro-benzanilid* vom Schmelzp. 194°.

Dieses Anilid läßt sich synthetisch erhalten, wenn man eine Lösung von 3 g *2-Chlor-5-nitro-benzanilid* in 30 ccm Benzol mit einer solchen von 0,25 g Natrium in 8 ccm Methylalkohol $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die mit Eisessig angesäuerte Lösung wird durch Dampfdestillation vom Benzol befreit, der halbfeste Rückstand kurz mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 2,8 g = 95 Proc. d. Th. Aus Alkohol krystallisiert das Anilid in schwach gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 195—196°. Mischprobe mit dem Umlagerungsprodukt 195°.

0,1153 g Subst.: 0,2615 g CO_2, 0,0484 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 11,1 ccm trocknen N (14°, 728 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ (272,1)	Ber. C 61,74	H 4,45	N 10,30
	Gef. „ 61,85	„ 4,70	„ 10,45.

Die Umwandlung in das *Indoxazen* wurde hier quantitativ verfolgt: 0,2075 g Oxim wurden in Alkohol gelöst und mit konz. wäßriger Kalilauge (2 Mol) versetzt, wobei bereits die Hauptmenge des Indoxazens ausfiel. Es wurde mit viel Wasser verdünnt und nach 1 Stunde das ausgeschiedene Indoxazen auf einem Jenenser Glasfilter gesammelt, bei 90° getrocknet und gewogen: 0,1726 g = 94,3 Proc. d. Th. Das Filtrat wurde angesäuert und mit Äther ausgezogen: 0,0118 g unverändertes Oxim = 5,8 Proc. d. Th. Ein entsprechender Versuch mit 2-Chlor-5-nitro-benzophenon-oxim lieferte 91,4 Proc. Indoxazen und 7,9 Proc. unverändertes Oxim.

2-Brom-acetophenon.

10 g *2-Amino-acetophenon*[1]) werden in 40 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und diazotiert; die Diazolösung wird dann in dünnem Strahl in eine noch warme, aus 12 g Kupfersulfat, 18 g Kaliumbromid, 10 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser durch kurzes Kochen mit Kupferspänen bereitete Kupferbromürlösung eingegossen; zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch etwa $^1/_2$ Stunde unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad. Das aus-

[1]) R. Camps, Ar. **240**, 6 (1902).

Digitized by Google

geschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 10—12,5 g vom Siedep.$_{11}$ 113—114° (80—85 Proc. d. Th.).

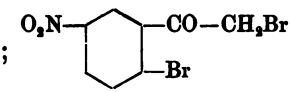
2-Brom-5-nitro-acetophenon.

10 g 2-Brom-acetophenon werden bei −1° bis −3° in 100 g rauchende Salpetersäure eingetropft und das Reaktionsgemisch sofort auf Eis gegossen. Das schnell erstarrte Rohprodukt 11.5 g = 93 Proc. d. Th.), aus Alkohol umkrystallisiert, liefert das Keton in langen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 88—89°.

0,1292 g Subst.: 0,1864 g CO_2, 0,0299 g H_2O. — 0,1318 g Subst.: 6,8 ccm trocknen N (17°, 733 mm).

$C_8H_6O_3NBr$ (244,0)	Ber.	C 39,35	H 2,48	N 5,74
	Gef.	„ 39,35	„ 2,59	„ 5,86.

2, ω-Dibrom-5-nitro-acetophenon;



Zu einer Lösung von 5,5 g 2-Brom-5-nitro-acetophenon in etwa der 5 fachen Menge Eisessig läßt man unter ständigem Schütteln 3,6 g Brom zutropfen, erwärmt bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad und gießt dann in Wasser. Das ölige Reaktionsprodukt erstarrt im Kältegemisch; 6,6 g = 90 Proc. d. Th. Aus einer Alkohol-Äthermischung umgelöst bildet es farblose derbe rhombische Krystalle oder feine Nadeln vom Schmelzp. 66—67°.

0,2016 g Subst.: 0,2212 g CO_2, 0,0307 g H_2O. — 0,2017 g Subst.: 7,9 ccm trocknen N (19°, 736 mm).

$C_8H_5O_3NBr_2$ (322,9)	Ber.	C 29,73	H 1,56	N 4,34
	Gef.	„ 29,93	„ 1,70	„ 4,43.

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Äther; fällt aus alkoholischen Lösungen leicht ölig aus, was durch Ätherzusatz verhindert wird. Mit Alkali färbt es sich rasch dunkel.

N-Di[2-brom-5-nitro-phenacyl]-hydroxylamin-dioxim;
$C_6H_3Br(NO_2).C(:NOH).CH_2.N(OH).CH_2.C(:NOH).C_6H_3Br(NO_2)$.

Eine alkoholische Lösung von 2, ω-Dibrom-5-nitro-acetophenon wird mit einer wäßrigen Lösung von 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2,3 g Natriumacetat versetzt und über Nacht stehen gelassen, dann kurz aufgekocht, bis die gelbe Farbe in orange übergegangen ist. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt (2,5 g vom Schmelzp. 140—148°) ist in Aceton leicht, in Alkohol ziemlich und in Benzol schwer löslich. Aus Alkohol erhält man kleinkörnige farblose Krystalle, die unscharf zwischen 167—175° unter Zersetzung schmelzen; die Substanz enthält 1 Mol Krystallalkohol.

Digitized by Google

0,1487 g Subst.: 0,1968 g CO_2, 0,0456 g H_2O. — 0,1529 g Subst.: 16,2 ccm trockn. N (20°, 726 mm). — 0,1737 g Subst.: 0,1113 g AgBr. — 0,2125 g Subst. verloren binnen 6 Stunden im Vakuum bei 100° 0,0158 g an Gewicht.

$C_{16}H_{13}O_7N_5Br_2 + C_2H_5OH$ (593,0)

Ber. C 36,42	H 3,23	N 11,81	Br 26,95	C_2H_5OH 7,76
Gef. „ 36,10	„ 3,43	„ 11,79	„ 27,27	„ 7,44.

Die scharf getrocknete Probe schmolz unter Zersetzung bei 195°. Die Substanz löst sich in wäßrigen Alkalien mit schwach gelber Farbe, die beim Kochen in rotbraun bis braunschwarz übergeht.

Wird die Oximierung des 2, ω-Dibrom-5-nitro-acetophenons nicht in essigsaurer, sondern in salzsaurer Lösung[1]) vorgenommen, so entstehen andere, ebenfalls gut krystallisierende Stoffe, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Oxime des 2-Brom-5-nitro-acetophenons.

8 g 2-Brom-5-nitro-acetophenon, 7,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (3 Mol) und 8 g Natriumacetat läßt man in alkoholisch-wäßriger Lösung 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt schmilzt wechselnd zwischen 160—170°; bei vorsichtiger fraktionierter Krystallisation aus Alkohol erhält man zunächst farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, der sich bei weiterem Umlösen nicht ändert.

0,1404 g Subst.: 0,1910 g CO_2, 0,0377 g H_2O. — 0,0953 g Subst.: 9,4 ccm trocknen N (24°, 735 mm).

$C_8H_7O_3N_2Br$ (259,0)	Ber. C 37,07	H 2,72	N 10,82
	Gef. „ 37,10	„ 3,00	„ 10,96.

Das α-Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol. Von Natronlauge wird es leicht aufgenommen, heiß gesättigte Lösungen scheiden beim Erkalten das Natriumsalz in schönen gelben Blättchen ab. Bromwasserstoffabspaltung erfolgt dabei nicht. Erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali wird das Oxim in das unten beschriebene Indoxazen verwandelt; aus dem alkalischen Filtrat fällt beim Ansäuern ein flockiger Niederschlag, der aus Alkohol in farblosen verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 165° krystallisiert; vermutlich liegt *2-Oxy-5-nitro-acetophenon-oxim* vor.

Die Mutterlauge des α-Oxims liefert beim vorsichtigen Einengen im Vakuum zunächst ein Gemisch von feinen Nadeln

[1]) Vgl. H. Korten u. R. Scholl, B. **34**, 1901 (1901).

Digitized by Google

(α-Oxim) und gröberen Krystallen, die zusammen bei 130° sintern, aber erst bei 170° völlig schmelzen. Als letzte Krystallisation treten bei mehrtägigem, freiwilligem Verdunstenlassen des Lösungsmittels gut ausgebildete, nicht ganz farblose rhombische Blättchen vom scharfen Schmelzp. 132° auf. Verhält man nur kurze Zeit bei dieser Temperatur, so erstarrt die Schmelze wieder und verflüssigt sich scharf bei 171° von neuem.

3,680 mg Subst.: 5,105 mg CO_2, 1,00 mg H_2O.

$C_8H_7O_3N_2Br$ (259,0)	Ber. C 37,07		H 2,72
	Gef. „ 37,83		„ 3,04.

Das β-Oxim ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das α-Oxim und wandelt sich beim Schmelzen vollständig in die stabile Form um. Der gleiche Übergang erfolgt, wenn man alkoholische Lösungen des β-Oxims mit wenig Wasser zur Abscheidung bringt: es krystallisiert dann α-Oxim vom Schmelzpunkt 171° aus. Dagegen ist das β-Oxim in festem Zustand wochenlang unverändert haltbar. Versetzt man die farblose alkoholische Lösung mit wäßriger Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit tief gelb, rasch aber beginnt schon in der Kälte die Abscheidung grauer filziger Nädelchen des *2-Methyl-4-nitro-indoxazens*, das aus Alkohol krystallisiert bei 129° schmilzt.

0,1028 g Subst.: 0,2029 g CO_2, 0,0332 g H_2O. — 0,1134 g Subst.: 16,1 ccm trocknen N (23°, 736 mm).

$C_8H_6O_3N_2$ (178,1)	Ber. C 53,92	H 3,40	N 15,73
	Gef. „ 53,84	„ 3,61	„ 15,86.

Lange, dünne farblose Nadeln aus Alkohol, die sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen und durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es teilweise aufgespalten; das entstehende Produkt ist identisch mit der aus dem α-Oxim bei gleicher Behandlung entstehenden Substanz vom Schmelzpunkt 165° (vgl. oben).

Die Indoxazenbildung aus dem β-Oxim haben wir auch quantitativ verfolgt: 0,0861 g wurden in wenig Alkohol gelöst, mit verdünnter wäßriger Kalilauge (etwa 2 Mol) versetzt, der alsbald ausfallende Niederschlag auf einem Glasfilter gesammelt, getrocknet und gewogen: 0,0440 g Indoxazen = 74,3 Proc. d. Th. Das alkalische Filtrat, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, lieferte 0,0211 g α-Oxim vom Schmelzp. 171°.

Digitized by Google

Es wird also unter diesen Bedingungen etwa $^1/_4$ in das α-Oxim umgelagert; die Isomerisierung wird durch die Verwendung *wäßriger* Lauge begünstigt (vgl. unten). Umgekehrt geht das α-Oxim beim Kochen in Eisessig zum Teil in die β-Form über; dagegen wird es in absolut ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff nicht verändert.

Die Indoxazenbildung bietet ein geeignetes Mittel, den Gehalt an α- und β-Oxim in Gemischen mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Wir stellten auf diese Weise fest, daß bei der oben beschriebenen Oximierung in alkoholischer Lösung zunächst das β-Oxim überwiegt: Je 1 g Keton, 0,85 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 1,0 g Natriumacetat wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben; nach 4- bzw. 20stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde kalt mit *alkoholischem* Kali versetzt, wobei die Farbe der Lösung sofort von orange nach weinrot wechselte. Durch Ausfällen mit Wasser wurden 0,57 g bzw. 0,60 g Indoxazen erhalten, entsprechend 83 bzw. 87 Proc. β-Oxim.

Umlagerung der beiden 2-Brom-5-nitro-acetophenon-oxime nach Beckmann.

1. 1,2 g α-Oxim (Schmelzp. 171°) wurden in absolut-ätherischer Lösung bei 0° mit 1,45 g ($1^1/_2$ Mol) Phosphorpentachlorid behandelt, nach $^1/_4$ Stunde mit Eis versetzt und die ätherische Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit gab 0,4 g unverändertes Oxim zurück; die ätherische Lösung hinterließ 0,7 g stark nach Essigsäure riechenden Rückstand. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwach gelbe flache Nadeln vom Schmelzp. 180° erhalten, die sich als *Acetyl-2-brom-5-nitro-anilin*[1]) erwiesen; durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° wurde es zu *2-Brom-5-nitro-anilin* vom Schmelzp. 141° verseift.

2. 1 g Oximgemisch wurde mit 8 ccm konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde auf 100° erwärmt. Eingießen in Eiswasser lieferte 0,4 g eines fast farblosen Niederschlages, aus dem durch fraktionierte Krystallisation die Nadeln des α-Oxims neben den charakteristischen Körnern des β-Oxims isoliert werden konnten.

[1]) H. L. Wheeler, Am. 17, 701 (1895).

Digitized by Google

Aus der schwefelsauren Lösung schieden sich auf Zusatz von Natronlauge 0,38 g *2-Brom-5-nitro-anilin* in gelben Flocken aus, das sind 50 Proc. d. Th. Ein anderes Umlagerungsprodukt konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Versuche, in das 2-Brom-acetophenon auf dem gleichen Wege, der oben für die 2-Brom-3,5-dinitro-benzoesäure angegeben ist, zwei Nitrogruppen einzuführen, ergaben — unter oxydativer Absprengung der Methylgruppe — lediglich *2-Brom-5-nitro-benzoesäure*, welche durch Analyse, Schmelzp. (178—179°) und Mischprobe identifiziert wurde.

α-2-Chlor-5-nitro-benzaldoxim.[1])

Das Oxim wird durch 2 stündiges Kochen des Aldehyds mit überschüssigem Hydroxylamin-chlorhydrat (2 Mol) und Natriumacetat (2 Mol) in verdünnt alkoholischer Lösung mit guter Ausbeute (85 Proc. d. Th.) erhalten; den Schmelzpunkt fanden wir bei 152° (statt 147—148°); ersetzt man das Acetat durch Soda, so entsteht das gleiche Oxim.

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid: 0,5 g Oxim werden in 8 ccm absolutem Äther gelöst und mit 0,7 g Phosphorpentachlorid (1,4 Mol versetzt). Erst beim Erwärmen tritt vollständige Lösung ein. Nach Zersetzen mit Wasser erhält man daraus 0,45 g reines *2-Chlor-5-nitro-benzonitril*[2]) vom angegebenen Schmelzp. 105—106°.

Verhalten gegen Soda: Wie schon V. Meyer[3]) fand, entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Oxims mit wäßriger Sodalösung das *Nitril der Nitro-salicylsäure.* Das Nitril krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen (nicht gelben) Nadeln vom Schmelzp. 197° (statt 190°); das Natriumsalz scheidet sich aus einer heißen Lösung in verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln ab.

0,1855 g Subst.: 0,0671 g Na_2SO_4.

$C_7H_3O_3N_2Na$ (186,0) Na Ber. 12,36 Gef. 11,71.

Beim Schmelzen des Nitrils tritt schon nach kurzer Zeit wieder Erstarren ein; die feste gelbe Masse bleibt bis über 250° völlig fest, ist in

[1]) H. Erdmann, A. **272**, 154 (1893).
[2]) L. Henry, B. **2**, 493 (1869).
[3]) B. **26**, 1253 (1893); W. A. Bone, Soc. **63**, 1346 (1893).

Digitized by Google

allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich in Nitrobenzol. Natronlauge verwandelt sie in ein rotes Pulver, das sich in viel kochendem Wasser mit rotgelber Farbe löst, jedoch zum Teil Hydrolyse erleidet. Beim Ansäuern fällt ein grünlichgelber flockiger Niederschlag, der nach Umlösen aus Nitrobenzol analysiert wurde.

0,1019 g Subst.: 0,1927 g CO_2, 0,0263 g H_2O. — 0,0981 g Subst.: 14,6 ccm trockn. N (18,5°, 745 mm).

$C_7H_4O_3N_2$ (164,0)	Ber. C 51,20	H 2,46	N 17,08
	Gef. „ 51,57	„ 2,88	„ 17,08.

Demnach liegt ein Polymerisationsprodukt des Nitrils vor.

Wird eine alkoholische Lösung des Oxims mit der berechneten Menge wäßriger Natronlauge versetzt, so scheiden sich allmählich aus der roten Lösung gelbe Nadeln des Natriumsalzes aus, die beim Ansäuern das unveränderte Oxim zurückliefern. Beim Kochen in alkoholischer Lösung oder mit Xylol (137°) oder Brombenzol (156°) erleidet das Natriumsalz nur langsam eine Veränderung, beim Erhitzen für sich tritt gegen 125° explosionsartige Zersetzung ein.

Da die übliche Methoden zur *Darstellung des isomeren β-Oxims* (Einleiten von Chlorwasserstoff in ätherische oder Chloroformlösungen des α-Oxims, kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt usw.) versagten, haben wir versucht, auf den von R. Behrend und D. Nissen[1]) beim o-Chlorbenzaldoxim eingeschlagenen Wege zum Ziel zu gelangen. Zu diesem Zweck gingen wir vom *o-Chlorbenzylchlorid* aus, das durch direkte Chlorierung von o-Chlor-toluol bei Gegenwart von 3 Proc. Phosphorpentachlorid unter Belichtung mit einer Nitralampe gewonnen wurde; das Chloreinleiten wurde unterbrochen, wenn der Siedepunkt auf 205° gestiegen war. Ausbeute: Aus 100 g o-Chlor-toluol 110 g vom Siedep. 211—220°. Das Verfahren von A. Seyewetz und P. Trawitz[2]) können wir nicht empfehlen.

2-Chlor-5-nitro-benzylchlorid.

50 g o-Chlor-benzylchlorid werden bei 30—40° tropfenweise mit 70 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und das Gemisch so lange gerührt, bis die Temperatur zu sinken beginnt. Man gießt auf Eis und krystallisiert das scharf abgesaugte und auf

[1]) A. **269**, 390 (1892). [2]) C. r. **136**, 241 (1903).

Digitized by Google

Ton abgepreßte blaßgelbe Rohprodukt (22 g = 35 Proc. d. Th.) aus Alkohol um. Prismen vom Schmelzp. 66°, die äußerst unangenehme Reizwirkung auf Auge und Haut ausüben.

0,1433 g Subst.: 8,7 ccm trockn. N (18°, 737 mm). — 0,1266 g Subst.: 0,1770 g AgCl.

$C_7H_5O_2NCl_2$ (206,0)	Ber. N 6,80	Cl 34,43
	Gef. „ 6,91	„ 34,58.

N-Di-[2-chlor-5-nitro-benzyl]-hydroxylamin.

$C_6H_3Cl(NO_2)CH_2N(OH)CH_2C_6H_3Cl(NO_2)$.

3 g 2-Chlor-5-nitro-benzylchlorid werden mit 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 g gepulverter Soda in 25 ccm 90-proc. Alkohol etwa 3 Stunden gekocht. Man filtriert die dunkelrote Lösung noch warm von dem etwas braun gefärbten Niederschlag ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Nahezu farblose Nadeln vom Schmelzp. 225°, die sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig lösen. Ausbeute 1,5 g.

0,1258 g Subst.: 0,2096 g CO_2, 0,0340 g H_2O. — 0,0798 g Subst.: 8,2 ccm trockn. N (19,5°, 729 mm). — 0,1300 g Subst.: 0,1018 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_5N_3Cl_2$ (372,0)	Ber. C 45,16	H 2,98	N 11,29	Cl 19,06
	Gef. „ 45,44	„ 3,02	„ 11,50	„ 19,37.

Die beabsichtigte weitere Umwandlung dieses Stoffes in N-[2-Chlor-5-nitro-benzyl]-hydroxylamin scheiterte an der zu großen Widerstandsfähigkeit des N-Di [2-chlor-5-nitro-benzyl]-hydroxylamins gegen Oxydationsmittel: es wird weder durch stundenlanges Kochen mit Chromsäure in Eisessig-, noch mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung verändert. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 150° ohne Einwirkung. — Der Versuch, 2-Chlor-5-nitro-benzylchlorid mit Acetoxim[1]) zu N-[2-Chlor-5-nitro-benzyl]-hydroxylamin umzusetzen, führte nicht zu krystallisierenden Produkten. — *Bis-nitrosyl-o-chlorbenzyl* ($C_6H_4Cl \cdot CH_2NO)_2$[2]) liefert bei energischer Behandlung mit rauchender Salpetersäure unter gleichzeitiger Nitrierung und Oxydation *2-Chlor-5-nitro-benzoesäure*, die durch Mischprobe identifiziert wurde.

β-2-Chlor-5-nitro-benzaldoxim.

Die kurzen Angaben von O. Brady und G. Bishop[3]) können in folgender Weise ergänzt werden: Das mit überschüssiger Sodalösung aus der konzentriert-salzsauren Lösung ausgefällte Rohprodukt schmilzt wechselnd zwischen 135—147°, Mischproben mit dem α-Oxim geben annähernd den Schmelzpunkt

[1]) Vgl. C. Neubauer, A. **298**, 200 (1897).
[2]) R. Behrend u. D. Nissen, A. **269**, 398 (1892).
[3]) Soc. **127**, 1362 (1925).

Digitized by Google

dieses Oxims. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man lange, etwas gelb gefärbte Nadeln, die bei schnellem Heizen bei 176° schmelzen; die durch Abkühlen erstarrte Schmelze wird dann schon gegen 150° (Schmelzp. des α-Oxims) wieder flüssig.[1]) Die Ausbeute an reinem β-Oxim beträgt nur etwa 20—25 Proc., und wird auch nach tagelangem Stehen der salzsauren Lösung nicht besser. Man muß also annehmen, daß sich zwischen beiden isomeren Oximen ein Gleichgewicht einstellt; in der Tat liefert das hochschmelzende β-Oxim bei der gleichen Behandlung mit konz. Salzsäure ein bei 140—147° unscharf schmelzendes Rohprodukt zurück. Um sicher zu gehen, daß in der bei 176° schmelzenden Substanz wirklich ein Isomeres des Oxims vom Schmelzp. 152° vorlag, haben wir die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nachgeholt:

0,1000 g Subst.: 0,1533 g CO_2, 0,0248 g H_2O.

$C_7H_5O_3N_2Cl$ (200,5)	Ber. C 41,89	H 2,51
	Gef. „ 41,81	„ 2,78.

2-Oxy-5-nitro-benzaldoxim.

Das Oxim wird mit guter Ausbeute (etwa 80 Proc. d. Th.) erhalten, wenn man den Aldehyd in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Soda gelinde erwärmt. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 225°.

0,1012 g Subst.: 0,1705 g CO_2, 0,0281 g H_2O. — 0,0950 g Subst.: 13,0 ccm trockn. N (18°, 736 mm).

$C_7H_6O_4N_2$ (182,1)	Ber. C 46,14	H 3,32	N 15,39
	Gef. „ 45,95	„ 3,11	„ 15,54.

Alkoholische Lösungen des Oxims färben sich auf Zusatz von wäßriger Sodalösung unter Bildung des Natriumsalzes, das in der Kälte auskrystallisiert, tiefrot; nach 3 stündigem Kochen wird das Oxim durch Säure unverändert wieder abgeschieden.

Acetyl-α-benzilmonoxim.[2])

0,6 g des Acetyl-derivates wurden mit 30 ccm 10 proc. Natronlauge übergossen; sofort trat der Geruch nach Benzonitril auf. Nach 16stündigem Stehen hatten sich aus der gelben Lösung Öltropfen ausgeschieden. Wiederholtes Ausschütteln mit Äther und Waschen desselben mit verdünnter Natronlauge lieferte 0,15 g Benzonitril. Die alkalischen Flüssigkeiten

[1]) Vgl. R. Behrend u. D. Nissen, A. **269**, 400 (1892).

[2]) Die folgenden Versuche verdanke ich meinem tüchtigen, allzufrüh verstorbenen Mitarbeiter J. Unger.

Digitized by Google

wurden mit Kohlensäure behandelt, wobei 0,08 g (15 Proc.) α-Oxim (Schmelzpunkt 135°) ausfielen. Durch Ansäuern der farblosen Lösung und häufiges Ausschütteln mit Äther wurden 0,24 g Benzoesäure erhalten. In einem zweiten Versuch wurde unter Eiskühlung in alkoholischer Lösung gearbeitet. Neben 22 Proc. α-Oxim wurden Benzonitril und Benzoesäure in ähnlichen Mengen wie oben gefunden.

Propionyl-α-benzilmonoxim.

Wird leicht erhalten durch Erwärmen des Oxims mit Propionsäureanhydrid. Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzp. 70°.

0,2062 g Subst: 0,5481 g CO_2, 0,0993 g H_2O. — 0,1511 g Subst.: 7,0 ccm trockn. N (23°, 735 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$ (281,1)	Ber. C 72,57	H 5,38	N 4,98
	Gef. „ 72,50	„ 5,39	„ 5,17.

Behandlung mit 10-proc. Natronlauge bei Zimmertemperatur liefert in fast quantitativer Ausbeute die Spaltprodukte Benzonitril und Benzoesäure, kurzes Kochen mit 30-proc. Lauge unter Ammoniakabspaltung 2 Mole Benzoesäure; Oxim wird nur in äußerst geringer Menge zurückerhalten. Auch bei langem Aufbewahren tritt die Nitrilspaltung ein, beim Acetylderivat wesentlich langsamer.

Cinnamoyl-α-benzilmonoxim.

Dargestellt durch Behandeln des Oxims in Pyridinlösung mit Cinnamoyl-chlorid in wenig Chloroform. Das in Äther unlösliche Rohprodukt schmilzt um 100°; es enthält 1 Mol Chloroform, das langsam an der Luft abgegeben wird (gef. 22,2 Proc. Gewichtsverlust, ber. für 1 Mol Chloroform 25,2 Proc.). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzp. 117°.

0,0729 g Subst.: 0,2078 g CO_2, 0,0322 g H_2O. — 0,1234 g Subst. 4,4 ccm trockn. N (20°, 738 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$ (355,1)	Ber. C 77,71	H 4,84	N 3,94
	Gef. „ 77,74	„ 4,94	„ 4,03.

Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther.

0,5 g wurden mit 30 ccm 10-proc. Natronlauge zusammengegeben. Benzonitrilgeruch sofort deutlich; nicht ganz die Hälfte der angewandten Substanz war nach 24 Stunden noch ungelöst. Die Menge Benzoesäure und Zimtsäure entsprach ziemlich genau der Theorie. Die Säuren wurden durch Sublimation bei 115° getrennt, das Sublimat als Benzoesäure, der Rückstand nach Umkrystallisieren aus Wasser als Zimtsäure identifiziert.

Das *α-Chloracetyl-derivat* haben wir unter den verschiedensten und mildesten Bedingungen darzustellen versucht, aber stets nur seine Spaltprodukte Benzonitril, Benzoesäure und Chloressigsäure nachweisen können.

Es scheint demnach, als ob die Nitrilspaltung bei den Säurederivaten des α-Benziloxims mit steigender Stärke der Säure immer glatter und leichter eintritt.

Digitized by Google

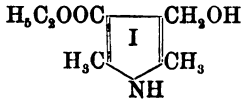
[Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

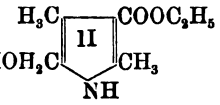
Über substituierte Pyrrolalkohole, Pyrrolthioaldehyde und ein Pyrrylamin;

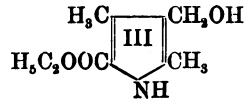
von *Hans Fischer* und *Adolf Stern*.

[Eingelaufen am 28. Oktober 1925.]

Pyrrolalkohole sind durch die Arbeiten von Tschelinzeff[1]) und unsere eigenen[2]) durch Kondensation von Pyrrolen mit Formaldehyd im alkalischen Medium dargestellt worden. Wir haben gefunden, daß die Pyrrolaldehyde für die Gewinnung der Alkohole ein gutes Ausgangsmaterial sind. Durch katalytische Reduktion im neutralen Medium gelingt es leicht, die Aldehydgruppe zur primären Alkoholgruppe zu reduzieren und so wurden die Alkohole I, II und III in schön krystallisiertem Zustand gewonnen. Die Reaktion soll demnächst auf weitere Aldehyde übertragen werden.







Beim Erhitzen der drei Alkohole über den Schmelzpunkt beobachtet man Entweichen von Formaldehyd. Es tritt Erstarren der Schmelze ein und der Schmelzpunkt wird höher gefunden. Daß dabei Formaldehyd entweicht, ist am Geruch erkennbar; auch mit Fuchsin-schwefliger Säure läßt sich leicht der entstandene Aldehyd nachweisen. Die Reaktion verläuft offenbar so, daß aus 1 Mol. Alkohol sich zunächst Formaldehyd abspaltet unter Bildung des zugrunde liegenden Pyrrols, das dann mit dem unveränderten Alkohol sofort unter Wasserabspaltung, d. h. Methanbildung reagiert. Diese Reaktion vollzieht sich so leicht, daß sie auch bereits beim bloßen Aufbewahren der Pyrrolalkohole eintritt. Wir haben die alkylierten Pyrrolalkohole bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohr

[1]) Z. Bl. **1**, 1505, 1807 (1923).
[2]) A. **443**, 113 (1925).

Digitized by Google

evakuiert aufbewahrt und nach $3^1/_2$ wöchentlichem Stehen deutlich Formaldehydgeruch wahrnehmen können. Der Schmelzpunkt der Alkohole hatte sich beträchtlich erhöht, ein Beweis dafür, daß Methanbildung schon zum großen Teil stattgefunden hatte.

Die Reduktion der Formylgruppe zur Alkoholgruppe gelingt noch bequemer mit Hilfe von Aluminiumamalgam und zwar verwendeten wir „aktiviertes" Aluminiumamalgam in der Form, wie es F. L. Hahn und E. Thieler[1]) angegeben haben. Die ätherische Lösung der Pyrrolaldehyde wurde unter Kühlung mit Wasser mit Aluminiumamalgam versetzt. Nach 4—5stündigem Stehen wurde von dem entstandenen Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert und der eingedampfte Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Pyrrolalkoholen war sehr gut und dieser Weg ist präparativ bequemer als die katalytische Reduktion der Aldehyde.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Geschwindigkeit der Hydrierung in Eisessig und in alkoholischer Lösung. Erstere verläuft anfangs bedeutend schneller, gegen Ende jedoch fällt sie gewaltig ab und der theoretisch errechnete Wasserstoffverbrauch wurde nicht erreicht. Die Hauptursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt offenbar in der Abspaltung von Formaldehyd, der ja nur zur Hälfte zur „Methanbildung" verbraucht wird. In der Tat konnte stets nach kurzer Zeit der Hydrierung das Auftreten vom freien Formaldehyd beobachtet werden, der offenbar vergiftend auf den Katalysator wirkt und so den Stillstand der Reaktion bedingt. Im neutralen Medium tritt nun ja keine „Methanbildung" ein, demgemäß auch kein Auftreten von Formaldehyd und hier geht die Reaktion daher zu Ende. Die Unbeständigkeit der Pyrrolalkohole im sauren Medium wurde auch schon in der Arbeit mit Nenitzesku[2]) hervorgehoben.

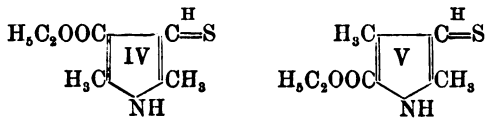
Es lag nun nahe, die katalytische Reduktion der Aldehydgruppe bis zur Methylgruppe zu versuchen. Diese Überführung hatten wir bis jetzt[3]) nur nach der Wolff-Kishnerschen Methode zuwegegebracht und nachdem A. Windaus und H. Schiele[4]) in Eisessig mit Hilfe von Platinmohr und Wasserstoff den Salicylaldehyd glatt zu o-Kresol reduzieren konnten, war eigentlich zu erwarten, daß die gleiche Reaktion auch insbesondere mit den Pyrrol-α-aldehyden gelingen sollte, denn diese sind ja in direkte Analogie zu den Oxyaldehyden zu setzen.

[1]) B. **57**, 671 (1924). [2]) A. **443**, 114 (1925).
[3]) B. **56**, 1202 (1923) und B. **56**, 521 (1923).
[4]) B. **56**, 846 (1923).

Digitized by Google

Es trat jedoch glatt Dipyryl-methanbildung ein und dies Verhalten ist durch die Unbeständigkeit der Pyrrolalkohole verständlich. Die Reduktion geht nicht über die Alkoholstufe hinaus, da die Geschwindigkeit der „Methanbildung" in saurem Medium offenbar größer ist als die Reduktion der Alkoholgruppe.

Aliphatische und aromatische Aldehyde lassen sich leicht durch Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol oder in absolut alkoholischer Salzsäure in die entsprechenden Thioaldehyde überführen, wie durch die Arbeiten von Pinner[1]), Klinger[2]), Marckwald[3]), Baumann und Fromm[4]) und Kopp[5]) bekannt ist. Wir übertrugen diese Reaktion auf die Pyrrolaldehyde in der Erwartung, daß für manche Umsetzungen die Thioderivate vielleicht geeigneter wären. In absolut alkoholischer Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff keine Umsetzung erzielt. Leicht gelang es dagegen nach der Methode von Baumann und Fromm durch Einleiten von gut gereinigtem Schwefelwasserstoff in die alkoholische chlorwasserstoffhaltige Pyrrolaldehydlösung die Thioaldehyde zu erhalten. Wir gewannen so das 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformylpyrrol (IV) und das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-thioformylpyrrol (V).



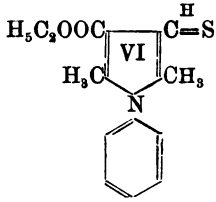
Diese Thioaldehyde zeichnen sich durch ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus und erfüllen die Ehrlichsche Reaktion in der Hitze, offenbar bedingt durch Abspaltung der Carbäthoxyreste. Bemerkenswerterweise setzen sich nur die β-Aldehyde mit Schwefelwasserstoff zu den Thioderivaten um, während bei den α-Aldehyden bis jetzt keine Umsetzung erzielt werden konnte. Vielleicht ist dieses abweichende Verhalten bedingt durch den Einfluß des Chlorwasserstoffs, der bewirkt, daß die sonst weniger reaktionsfähige β-Stellung aktiviert wird ähnlich wie in der Benzolreihe durch konz. Schwefelsäure die Aminogruppe Substituent II. Ordnung wird; denn Anilin in

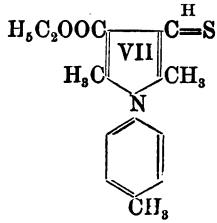
[1]) B. **4**, 258 (1871).
[2]) B. **9**, 1893 (1876); **10**, 1877 (1877); **11**, 1023 (1878).
[3]) B. **19**, 1827 (1886).
[4]) B. **24**, 1414—1459 (1891).
[5]) A. **277**, 339 (1893).

Digitized by Google

konz. Schwefelsäure gibt ja mit Salpetersäure bekanntlich Metanitranilin.

Besonders glatt gelang die Umsetzung der N-substituierten Pyrrolaldehyde nach der eben geschilderten Methode. Die prachtvoll krystallisierenden Thioaldehyde VI und VII

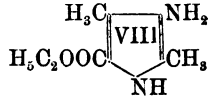




wurden aus den entsprechenden Pyrrolaldehyden[1]) leicht gewonnen. In analoger Weise Thioalkohole darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen.

Endlich haben wir die Bearbeitung der Pyrrylamine fortgesetzt.[2]) H. Fischer und Rottweiler hatten einige Pyrrylamine dargestellt, über deren Konstitution noch nicht Klarheit herrscht, da in ihnen die Aminogruppe mit den übrigen Aminreaktionen nicht nachweisbar war. Zunächst haben wir von stickstoff-alkylierten Pyrrolen die Amine darzustellen gesucht insbesondere deshalb, weil wir seinerzeit die Inaktivität der Amine zu erklären suchten durch Betainbildung mit der Imingruppe des Pyrrolkerns. Das war der Grund, weshalb wir den Azofarbstoff des n-Methyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxypyrrols mit Diazobenzolsulfosäure darstellten. Bei der katalytischen Reduktion in alkoholischer Suspension konnte wohl ein schön krystallisierter Körper erhalten werden, seine Untersuchung ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

Negativ verlief auch der Versuch, aus dem schön krystallisierenden Disazofarbstoff des Pyrrols mit Diazobenzolsulfosäure ein Amin zu erhalten. Dagegen wurde durch Reduktion des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-nitropyrrols in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam das prachtvoll krystallisierende Amin



[1]) B. 56, 2368 (1923). [2]) Vgl. B. 56, 513 (1923).

Digitized by Google

erhalten. Schmelzp. 125,5°. Die Analyse stimmt auf das Amin ebenso wie die des schön krystallisierenden Chlorhydrats und des Pikrats. Hier konnten wir nun den eindeutigen Beweis liefern, daß es sich um ein Amin handelt. Das Amin läßt sich diazotieren und durch Kuppeln in sodaalkalischem Medium mit β-Naphtol gelang es, den herrlich krystallisierenden Azofarbstoff zu erhalten.

Durch Behandeln des Amins alkalisch mit Dimethylsulfat konnte auch die Aminogruppe di-methyliert werden.

Interessanterweise trat gleichzeitig Methylierung am Stickstoff ein, wie durch die Analyse eindeutig nachgewiesen werden konnte. Es ist dies ganz besonders bemerkenswert deshalb, weil allgemein bei den alkylierten Pyrrolen die Alkylierung am Stickstoff mit Hilfe von Dimethylsulfat nicht gelingt. Daß hier die Methylierung am Stickstoff glatt vor sich geht, wird deshalb wohl auf den Einfluß der Aminogruppe zurückzuführen sein.

Wir sind damit beschäftigt, die den Aminen von H. Fischer und Rottweiler entsprechenden Nitroverbindungen darzustellen und katalytisch zu hydrieren und auf diese Weise die Konstitutionsaufklärung der seinerzeit beschriebenen Amine zu erbringen.

Versuche.

I. *Darstellung der Oxymethyl-pyrrole durch katalytische Hydrierung der Aldehyde in alkoholischer Lösung mit Platinmohr und Wasserstoff.*

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-oxymethylpyrrol (I). 2 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol werden in 30 ccm 96-proc. reinen Alkohol aufgelöst und mit 0,2 g Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 7 Stunden ist eine Aufnahme von 289 ccm, 21°, 688 mm (= 242 ccm, 0°, 760 mm) erreicht, der eine theoretisch errechnete von 227 ccm für 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. des Aldehyds gegenübersteht. Auch auf Zusatz einer neuen Menge von Katalysator kann eine weitere Wasserstoffaufnahme nicht erzwungen werden. Es wird nun durch Filtrieren das Platin von der Lösung getrennt und dieselbe im Vakuum eines Exsiccators bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Aus Alkohol in der Kälte umkrystallisiert und zwar so, daß in der Kälte gelöst und die Lösung im Vakuum eines Exsiccators bis zur beginnenden Krystallisation

Digitized by Google

eingeengt wird, ergab der Körper den Schmelzp. 131°. Die Oxymethylverbindung krystallisiert in feinen verfilzten Nadeln. Beim trocknen Erhitzen findet Abspaltung von Formaldehyd statt unter Umwandlung in das entsprechende Methan. Die Krystalle färben sich an der Luft rosa, gehen auch mit verdünnten Säuren in das betreffende Methanderivat über und geben in der Hitze die Aldehydreaktion mit p-Dimethyl-aminobenzaldehyd. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

0,1010 g Subst.: 0,2248 g CO_2, 0,0693 g H_2O. — 0,1097 g Subst.: 7,2 ccm N (17°, 714 mm).

$C_{10}H_{15}NO_3$	Ber. C 60,87	H 7,67	N 7,11
	Gef. „ 60,72	„ 7,67	„ 7,25.

2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-oxymethylpyrrol (II). 1,1 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol wird in 30 ccm 96-proc. reinen Alkohol aufgeschlemmt und mit 0,1 g Platin bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. In 5 Stunden war eine Aufnahme von 160 ccm, 20°, 690 mm (= 135 ccm, 0°, 760 mm) erreicht, bei einer theoretisch errechneten von 124,9 ccm für 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Aldehyd. Eine weitere Aufnahme von Wasserstoff kann, auch auf Zusatz neuen Katalysators nicht erzwungen werden. Es wurde vom Platin abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eines Exsiccators eingeengt. Es scheiden sich Krystalle ab, die abgesaugt und durch Lösen in Alkohol und Einengen dieser Lösung im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation gereinigt werden. Nach dem Trocknen zeigen diese den Schmelzp. 119°. Die Oxymethylverbindung ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht ausfällbar, unlöslich im kalten Wasser, in heißem dagegen löslich. Mit Ehrlichschem Reagens in der Hitze positiv. Durch trocknes Erhitzen oder mit verdünnten Säuren ist dieselbe leicht in das entsprechende Methanderivat überführbar. Formaldehydabspaltung kann ebenfalls beobachtet werden. Zur Analyse wird die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

0,1033 g Subst.: 0,2302 g CO_2, 0,0697 g H_2O. — 0,0846 g Subst.: 5,5 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{10}H_{15}O_3N$	Ber. C 60,87	H 7,67	N 7,11
	Gef. „ 60,79	„ 7,55	„ 7,19.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-oxymethylpyrrol (III). 1 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol wird in 25 ccm 96-proc. reinen Alkohol aufgelöst und mit 0,1 g Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 5 Stunden ist eine Aufnahme von 146 ccm 15°, 693 mm (= 126 ccm 0°, 760 mm) erfolgt. Die Theorie für 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Aldehyd erfordert 113,6 ccm. Eine weitere Wasserstoffaufnahme kann nicht erzwungen werden. Aufarbeitung wie beschrieben.

Digitized by Google

Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 146°. Sie ist leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, mit Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht ausfällbar. Ehrlichsche Aldehydreaktion ist in der Hitze positiv. Durch Behandeln mit Säuren geht das Oxymethylpyrrol in das entsprechende Methanderivat über. Bei trocknem Erhitzen findet ebenfalls Formaldehydabspaltung statt. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

0,1067 g Subst.: 0,2375 g CO_2, 0,0721 g H_2O. — 0,1039 g Subst.: 6,7 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{10}H_{15}O_3N$	Ber. C 60,87	H 7,67	N 7,11
	Gef. „ 60,72	„ 7,56	„ 7,27.

II. Darstellung der Oxymethylpyrrole durch Reduktion mit Aluminiumamalgam.

Die drei eben erwähnten Aldehyde lassen sich ebensogut mit Hilfe von Aluminiumamalgam darstellen; das Verfahren ist folgendes: 2 g Pyrrolaldehyd werden in gewöhnlichem wasserhaltigen Äther gelöst und unter gelindem Kühlen mit Aluminiumamalgam versetzt. Nach mehrstündigem Stehen — Schütteln erwies sich dabei als nicht nötig — wird vom ausgeschiedenen Aluminium-hydroxydschlamm abfiltriert und derselbe öfters mit Äther ausgezogen. Die beiden vereinigten ätherischen Lösungen werden im Vakuum zur Trockne eingeengt, nachdem diese vorher mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet worden sind. Die Ausbeute kann dadurch verbessert werden, daß man nur einen ganz geringen Überschuß von Reduktionsmitteln anwendet. Der dabei erhaltene weiße Körper wird in Alkohol gelöst und im Vakuum eines Exsiccators bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. In allen Fällen wurde durch Mischschmelzpunkt und Elementaranalyse die Identität mit den vorstehenden Alkoholen festgestellt. Analysen und weitere Einzelheiten siehe in der angegebenen Dissertation.

Überführung des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-oxymethylpyrrols durch trocknes Erhitzen in das Bis-(2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-)methan.

0,5 g des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-oxymethylpyrrol wird in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad 2 Stunden auf 150° erhitzt. Zuerst schmilzt die Substanz vollständig zusammen, erstarrt aber nach ganz kurzer Zeit wieder. Es wird wenig

Digitized by Google

Alkohol nach dem Erkalten zugegeben, um geringe Schmieren wegzulösen, abfiltriert und die zurückbleibende krystallisierte Substanz aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 230—231° und ist mit dem von H. Fischer und Bartholomäus[1]) auf andere Weise dargestellten Bis-(2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-)methan, wie durch Mischschmelzpunkt festgestellt werden konnte, identisch. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 100° gewichtskonstant getrocknet.

0,1236 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 715 mm).
$C_{19}H_{26}O_4N_2$ Ber. N 8,09 Gef. N 8,21.

In der gleichen Weise wurde das 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-oxymethylpyrrol durch trocknes Erhitzen in das Bis-(2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-)methan übergeführt, das sich als identisch erwies mit dem von O. Piloty[2]) auf anderem Weg dargestellten. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° gewichtskonstant getrocknet.

0,1131 g Subst.: 8,4 ccm N (18°, 715 mm).
$C_{19}H_{26}O_4N_2$ Ber. N 8,09 Gef. N 8,19.

Katalytische Hydrierung der Pyrrolaldehyde mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessig.

Die katalytische Hydrierung der Pyrrolaldehyde ergab die entsprechenden Dipyrrylmethane. Wir beschreiben das Verfahren nur für das 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol; in den beiden anderen Fällen verlief die Reaktion analog. Die entstandenen Methane wurden durch Mischschmelzpunkt und Elementaranalyse identifiziert (vgl. die genannte Dissertation).

Bis-(2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-)methan.

1 g des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrols wird in 25 ccm Eisessig (Kahlbaum) gelöst und mit 0,1 g Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfänglich sehr rasch, um schnell mit fortschreitender Hydrierung zu sinken. So wurde in der ersten halben Stunde 34,4 ccm, in der zweiten 29,4 ccm, in der dritten nur mehr 16,8 ccm 0°, 760 mm Wasserstoff aufgenommen.

[1]) H. 87, 259 (1912). [2]) B. 47, 2544 (1914).

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit sank weiter und nach ungefähr 4 Stunden trat vollständiger Stillstand der Hydrierung ein, nachdem 130,1 ccm 22°, 691 mm (= 109,4 ccm 0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen war. Inzwischen schied sich ein feiner krystalliner Körper aus. Die für die Bildung des Pyrrolalkohols theoretisch nötige Menge Wasserstoff beträgt 113,6 ccm. Sie wurde also nicht erreicht. Nach beendeter Hydrierung wurde das Platin mit dem ausgeschiedenen Körper abfiltriert und letzterer vom Platin durch Lösen in heißem Alkohol getrennt. Bei Erkalten der alkoholischen Lösung fiel ein weißer schön krystallisierter Körper aus, mit dem Schmelzp. 230—231° — das Bis-(2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-)methan. Mischschmelzpunkt mit dem auf andere nach H. Fischer und Bartholomäus dargestellten Weise erhaltenen Methan ergab keine Depression. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° gewichtskonstant getrocknet.

0,0998 g Subst.: 0,2404 g CO_2, 0,0661 g H_2O. — 0,1135 g Subst.: 8,2 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{19}H_{26}O_4N_2$	Ber.	C 65,89	H 7,51	N 8,09
	Gef.	„ 65,71	„ 7,41	„ 8,13.

Pyrrol-thioaldehyde.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformylpyrrol. 1 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol wurde in 15 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, mit 20 ccm absolut alkoholischer Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung gereinigter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) begann sich ein prachtvoll krystallisierender weißer Körper auszuscheiden. Es wurde nun noch so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis keine Ausscheidung mehr stattfand, was ungefähr nach 3 Stunden der Fall war. Dann wurde abfiltriert und mit kaltem Alkohol und Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat kein Chlor und keinen Schwefelwasserstoff mehr enthielt. Der Körper wurde aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim langsamen Erkalten schied er sich in schönen würfelförmigen Krystallen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war der Schmelzp. 231°. Der Körper ist in viel heißem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol. Die Pyrrolreaktion mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd ist in der Hitze

Digitized by Google

positiv. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt lebhafter Geruch nach Schwefel auf. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 80° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

0,1025 g Subst.: 0,2128 g CO_2, 0,0571 g H_2O. — 0,1162 g Subst.: 0,1301 g $BaSO_4$. — 0,1417 g Subst.: 8,8 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{10}H_{13}O_2NS$	Ber. C 56,82	H 6,20	N 6,63	S 15,19
	Gef. „ 56,64	„ 6,23	„ 6,83	„ 15,38.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-thioformylpyrrol. 0,5 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol wird in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 10 ccm absolut alkoholische Salzsäure hinzugefügt. In diese Lösung wird dann unter Eiskühlung in langsamem Strome gereinigter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach $^1/_2$ Stunde beginnt die Ausscheidung eines weißen schön krystallisierten Körpers. Nach 4 stündigem Einleiten kann diese als beendet betrachtet werden. Man läßt dann noch 1 Stunde stehen und filtriert dann und wäscht mit kaltem Alkohol, Wasser fest nach. Der Körper wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich schöne Nädelchen aus, die abfiltriert und getrocknet scharf bei 246,5° schmolzen. In kaltem Alkohol, Wasser und Äther sehr schwer löslich, ist die Substanz dagegen in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. In der Hitze ist die Ehrlichsche Aldehydreaktion positiv. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 80° gewichtskonstant getrocknet.

0,1095 g Subst.: 0,1010 g $BaSO_4$. — 0,1336 g Subst.: 8,4 ccm N (20°, 715 mm).

$C_{10}H_{13}O_2NS$	Ber. N 6,63	S 15,19	
	Gef. „ 6,89	„ 14,90.	

1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformyl-pyrrol. Gerade so wie in den beiden vorhergehenden Fällen wurde die Formylverbindung in die Thioverbindung übergeführt. Der prachtvoll krystallisierende Körper schmolz bei 241°. Das Thioformylpyrrol ist in heißem Alkohol leicht löslich, ebenso in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. In der Hitze ist die Ehrlichsche Reaktion positiv. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 80° gewichtskonstant getrocknet.

0,1071 g Subst.: 0,2615 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1058 g Subst.: 0,0878 g $BaSO_4$. — 0,1402 g Subst.: 6,6 ccm N (23°, 719 mm).

$C_{16}H_{17}O_2NS$	Ber. C 66,83	H 5,96	N 4,87	S 11,16
	Gef. „ 66,61	„ 5,89	„ 5,13	„ 11,40.

Das *1-p-Tolyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformylpyrrol* wurde ebenso prachtvoll krystallisiert gewonnen. Schmelzp. 246°. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° gewichtskonstant getrocknet.

0,1024 g Subst.: 0,0785 g $BaSO_4$. — 0,1263 g Subst.: 5,6 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{17}H_{19}O_2NS$	Ber. N 4,64	S 10,65	
	Gef. „ 4,89	„ 10,53.	

Digitized by Google

1,2,5-Trimethyl-3-carbäthoxypyrrol-4-azobenzolsulfosäure.

1 Mol. 1,2,5-Trimethyl-3-carbäthoxypyrrol, das nach H. Fischer und Smeykal[1]) dargestellt war, wurde in wenig Alkohol gelöst und zu der Lösung 1 Mol. in möglichst wenig Wasser gelöste Diazo-benzolsulfosäure zugegeben, worauf sich die Lösung sofort schön gelb färbte. Es wurde hierauf mit wenig $^n/_{10}$-Salzsäure schwach angesäuert und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Er fiel in gelben Flocken aus, die abgesaugt und aus heißem Alkohol öfters umkrystallisiert wurden. Der Farbstoff krystallisiert in schön orangegelb glänzenden Blättchen aus. Er ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem und unlöslich in Äther. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

0,1008 g Subst.: 0,0566 g $BaSO_4$. — 0,1144 g Subst.: 11,8 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{16}H_{19}O_5N_3S$	Ber. N 11,51	S 8,78
	Gef. „ 11,38	„ 9,07.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-aminopyrrol.

1 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-nitropyrrol wurde in wasserhaltigem Äther aufgelöst und zu der Lösung unter Kühlen mit Eiswasser nach der Vorschrift von F. Hahn und E. Thieler[2]) hergestelltes aktives Aluminiumamalgam auf einmal zugegeben. Das Aluminiumamalgam wurde immer frisch bereitet. Es wurde dann mehrere Stunden stehen gelassen. Schütteln war dabei nicht nötig. Nachdem die Hydrierung beendet war, wurde vom Aluminium-hydroxydschlamm abfiltriert, der Schlamm des öfteren mit Äther ausgezogen und die vereinigten ätherischen Lösungen des Amins mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die trocknen ätherischen Lösungen wurden dann im Vakuum vollständig eingeengt und das ausfallende Amin in Alkohol aufgelöst. Die alkoholische Lösung wurde dann im Vakuum eines Exsiccators bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Es schied sich das Amin in schönen Nädelchen ab, die abgesaugt wurden und den Schmelzp. 125,5° zeigten. Das Amin ist leicht löslich in Äther und Alkohol.

[1]) B. 56, 2374 (1923). [2]) B. 57, 671 (1924).

Digitized by Google

Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser nicht mehr fällbar. Es färbt sich an der Luft gelb. Mit Natronlauge gekocht gibt es einen starken pyridinartigen Geruch. Mit Ehrlichschem Reagens gibt es erst nach langem Kochen schwache Rotfärbung. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur gewichtskonstant getrocknet.

0,1044 g Subst.: 0,2284 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1564 g Subst.: 21,8 ccm N (20°, 720 mm).

$C_9H_{14}O_2N_2$	Ber. C 59,30	H 7,74	N 15,39
	Gef. „ 59,16	„ 7,62	„ 15,65.

Das *Pikrat* schmilzt bei 191°. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

0,1237 g Subst.: 19,0 ccm N (23°, 719 mm).

$C_{15}H_{17}N_5O_9$ Ber. N 17,03 Gef. N 17,15.

Der Schmelzpunkt des *Chlorhydrats* ist 291°.

0,1006 g Subst.: 0,0655 g AgCl.

$C_9H_{15}O_2N_2Cl$ Ber. Cl 16,22 Gef. Cl 16,11.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-azo-β-naphtol.

1 g des Amins wurde in ganz wenig konz. Salzsäure aufgeschlemmt und auf ungefähr das 5 fache des Volumens mit Wasser verdünnt. Die Suspension des entstandenen Aminchlorhydrats in dieser Lösung wurde nun gut gekühlt und langsam durch tropfenweise Zugabe von einer konz. Lösung von etwas mehr als berechnetem Natriumnitrit auf die gewöhnliche Weise diazodiert. Das Aminchlorhydrat ging dabei vollständig in Lösung. Es wurde dann einige Zeit unter Kühlung stehen gelassen und zu einer Lösung der berechneten Menge β-Naphtol in verdünnter überschüssiger Carbonatlösung zugegeben. Nach ganz kurzer Zeit fiel ein roter voluminöser Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abfiltriert wurde, mit Wasser fest gewaschen und zum Trocknen gebracht. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol wurde ein schön hellrot gefärbter Farbstoff erhalten, der in langen, feinen, verfilzten Nädelchen krystallisiert ist. Der Farbstoff ist in Alkohol, Äther sehr schwer, in kaltem Benzol, Wasser unlöslich, dagegen leicht in heißem Benzol. Schmelzp. 234°. Zur Analyse wurde der Farbstoff über Phosphorpentoxyd bei 100° gewichtskonstant getrocknet.

0,1061 g Subst.: 0,2622 g CO_2, 0,0557 g H_2O. — 0,1423 g Subst.: 16 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N_3$	Ber. C 67,65	H 5,67	N 12,47
	Gef. „ 67,42	„ 5,87	„ 12,41.

Digitized by Google

Methylierung des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-aminopyrrols.

0,5 g des Amins wurden in verdünnter Natronlauge suspendiert und mit einem geringen Überschuß von berechnetem Dimethylsulfat versetzt. Nach kurzem Schütteln wurde das Amin ölig, erstarrte aber schnell wieder. Es wurde nun noch 2 Stunden geschüttelt und abfiltriert. Der erhaltene, dreifach methylierte Körper, ist sehr leicht in Alkohol löslich und wurde aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 87°.

0,1044 g Subst.: 0,0848 g H_2O, 0,2461 g CO_2. — 0,1448 g Subst.: 16,2 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{11}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 64,22	H 8,99	N 12,49
	Gef. „ 64,31	„ 9,08	„ 12,28.

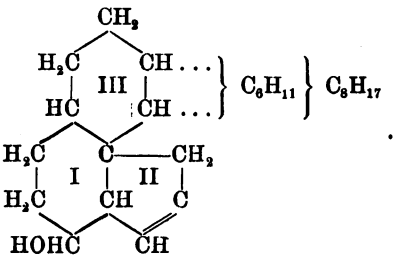
Getrocknet im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur.

Beitrag zur Kenntnis des Cholesterins;

von *Hans Fischer* und *Alfred Treibs*.

Über die Struktur des Cholesterins sind wir durch die Arbeiten von Windaus[1]) und Wieland[1]) weitgehend orientiert. Das Cholesterin wird im wesentlichen durch folgendes Formelbild (A) wiedergegeben:

A



Wir versuchten durch Anwendung von Gewaltmethoden das Cholesterin zu kleineren Molekülen zu zertrümmern, um aus

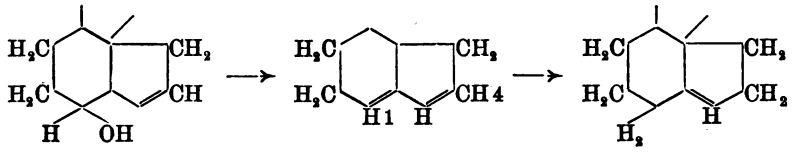
[1]) Vgl. Meyer-Jacobsen II (4), 197 (1924).

Digitized by Google

deren Bau dann einen Rückschluß für seine Konstitution ziehen zu können. Zu diesem Zweck unterwarfen wir das Cholesterin zunächst der trocknen Destillation unter vermindertem Druck. Unter bestimmten Bedingungen konnte hier, in allerdings schlechter Ausbeute, das Cholesterin in das von Mauthner[1]) entdeckte Pseudocholesten übergeführt werden. Daß es sich um *Pseudo*cholesten handelt, wurde außer Analyse durch die krystallographische Messung, für deren Ausführung wir Herrn Dr. Steinmetz zu Dank verpflichtet sind, festgestellt, sowie durch den Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt.

Es erschien nicht ausgeschlossen, Pseudocholesterin auf bequemerem Weg direkt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes Cholesterin darzustellen. Bei dem Versuch entstand als Hauptprodukt Cholesteryläther, als Nebenprodukt in schlechter Ausbeutung α-Cholesterylen.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Cholesterylen mit Hilfe von Brom in das bei 116—117° schmelzende Dibromid übergeführt. In Übereinstimmung hiermit wurde bei der Hydrierung Pseudocholestan erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurde. Es ist also ein Übergang von der normalen Reihe in die Pseudoreihe erfolgt, in die Reihe, von der sich das physiologisch interessante Koprosterin ableitet. Der Übergang erklärt sich wohl dadurch, daß aus dem Cholesterin zunächst durch die hohe Temperatur ein Molekül Wasser abgespalten und hierdurch eine zweite Doppelbindung erzeugt wird; durch Addition von Wasserstoff in 1:4-Stellung, wobei zerfallendes Cholesterin den Wasserstoff liefern muß, erfolgt dann der Übergang in die Pseudoverbindung, wie folgende Skizze erläutert:



Eine weitgehende Zerstörung des Cholesterins ist also unter diesen Bedingungen nicht erfolgt. Deshalb unterwarfen wir das Cholesterin dem Abbau durch die „Hitzedrahtmethode".

[1]) Mauthner, M. 28, 1117 (1907).

Digitized by Google

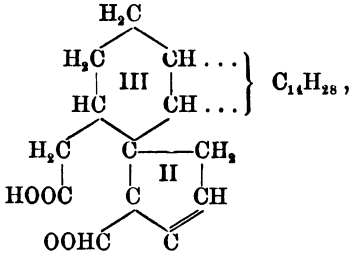
Hierbei werden die Reaktionsprodukte schnell aus dem Bereich der hohen Temperatur entfernt und es erschien nicht ausgeschlossen, auf diese Weise primäre Spaltprodukte zu erhalten, insbesondere beim Arbeiten im Vakuum. Das Resultat der Hitzedrahtzersetzung des Cholesterins war folgendes:

1. Naphtalin in einer Ausbeute von 10 Proc.
2. Styrol in geringer Menge.
3. Ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ vom Schmelzp. 92°, Schmelzpunkt des Pikrats 155°, Siedep. etwa 300°, mit Wasserdampf flüchtig.
4. Ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, Schmelzp. 124° unscharf, Schmelzpunkt des Pikrats 139°, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Siedep. 180° bei 12 mm Druck.
5. Endlich ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ vom Schmelzp. 203°, mit Wasserdampf nicht flüchtig, Siedep. etwa 200° bei 15 mm.

In den Gasen wurde Wasserstoff nachgewiesen und Acetylen in Spuren. Bei einem Versuch kühlten wir die Vorlagen mit Äther–Kohlensäure, wobei im ganzen 10 g Substanz zur Abscheidung kamen, die bei der angewandten niedrigen Temperatur völlig krystallisiert war. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden; beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur verflüchtigte sich fast die gesamte Abscheidung. Wir haben sie deshalb nicht näher untersucht, da es sich offenbar um niedrig molekulare Körper handelt. Auffallend ist die hohe Ausbeute an Naphtalin. Wir halten es für wahrscheinlich, daß das Naphtalin durch Dehydrierung aus Ring I und III (Formel A) entstanden ist, wenn auch selbstverständlich an eine sekundäre Synthese gedacht werden muß. Denn Styrol wurde, wie erwähnt, in geringer Menge gefunden und es lag vor allen Dingen der Verdacht nahe, daß das Naphtalin aus diesem und den anderen nieder molekularen Körpern entstünde. Wir unterwarfen deshalb Metastyrol dem gleichen Verfahren und konnten hieraus in der Tat Naphtalin erhalten, allerdings nur in sehr geringer Menge. Zur weiteren Prüfung der primären Bildung des Naphtalins unterwarfen wir dann die von Diels und Abderhalden durch Oxydation mit Bromlauge aus Cholesterin erhaltene Säure $C_{27}H_{44}O_4$ einer näheren Untersuchung. Bei

Digitized by Google

dieser Gelegenheit beobachteten wir, daß sie ähnlich der Desoxycholsäure[1]) imstande ist, als Kaliumsalz viele Körper zu lösen. Es lösen sich so z. B. Cholesterin, Campher, Naphtalin, Phenanthren, Benzol, Azobenzol. Doppelverbindungen der freien Säure $C_{27}H_{44}O_4$ mit diesen Substanzen, analog den Choleinsäuren, konnten nicht erhalten werden. Die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ wird vermutlich durch folgende Konstitutionsformel ausgedrückt:



d. h. Ring I ist in ihr aufgespalten. Wir unterwarfen sie dem gleichen Verfahren und erhielten aus 23 g Säure nur 0,05 g Naphtalin. Nach diesen Befunden glauben wir immerhin mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen zu können, daß an den Ring III des Cholesterins aller Wahrscheinlichkeit nach kein Sechsring angegliedert ist. Das Naphtalin dürfte im wesentlichen seine Entstehung den Ringen I und III zu verdanken haben.

Zur weiteren Prüfung dieses Befundes haben wir uns mit einem von Mauthner und W. Suida[2]) gewonnenen Abbauprodukt des Cholesterins beschäftigt. Mauthner und Suida destillierten Cholesterylchlorid bei gewöhnlichem Druck, wobei Chlorwasserstoffabspaltung eintrat und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen isoliert werden konnte, das aus einem Körper $C_{19}H_{28}$ und einem Gemisch von Octan und Octylen bestand. Wir können diese Angaben vollauf bestätigen. Die Trennung des gesättigten vom ungesättigten 8-Kohlenwasserstoff gelang glatt durch Ausschütteln mit SO_3-haltiger konz. Schwefelsäure. Die Bestimmung der Molekularrefraktion ergab einen Wert, der gut auf C_8H_{18} stimmt und kommt dem von Clarke für *Isooctan* nahe.

[1]) Wieland u. Sorge, H. 97, 1 (1916).
[2]) Monatshefte für Chemie 17, 42 (1896).

Digitized by Google

Durch direkten Vergleich mit synthetischem Material wird sich die Identität noch feststellen lassen.

Vom Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ bestimmten wir das Molekulargewicht, das mit der Berechnung gut übereinstimmte und einige physikalische Konstanten. Die spezifische Drehung beträgt 54,1° nach rechts, das spezifische Gewicht 0,9733, $n_D^{\beta^\circ} = 1{,}5314$ die Molekularrefraktion 81,57. Aus der Molekularrefraktion ergibt sich, daß der Kohlenwasserstoff drei Doppelbindungen enthält, deren Titration mit Brom wegen starker Verschmierung nicht möglich war. Wir beabsichtigen den offenbar noch wenig untersuchten Kohlenwasserstoff einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Vorläufig haben wir nur die Hitzedrahtzersetzung ausgeführt in der Erwartung, hier nun eine größere Ausbeute von Naphtalin zu erzielen. Leider hat sich diese Erwartung nicht bestätigt. Es wurde nur sehr wenig Naphtalin erhalten und daneben in geringer Ausbeute flimmernde Krystalle, die bei 252° schmolzen. Wir halten es für nicht ausgeschlossen, daß dieser Körper intentisch ist mit dem kürzlich von Diels[1]) erhaltenen. Wir sind uns wohl bewußt, daß durch die geringe Menge des erhaltenen Naphtalins die oben angeführte Annahme seiner Entstehung aus Ring I und III keine Stütze erfährt. Das Gleiche gilt für den geringen Befund an Naphtalin aus Cholsäure.

Wir versuchten dann weiter die Dehydrierung des Cholesterins mit Schwefel, Brom–Aluminiumbromid und Jod durchzuführen, in allen Fällen ergaben sich sehr lebhafte Reaktionen, jedoch ließ sich kein einheitlicher Körper isolieren. Die Veröffentlichung der Versuche, die in der Dissertation des Herrn Dr. A. Treibs[2]) ausführlich festgelegt sind, erfolgt in Anbetracht der soeben erwähnten Veröffentlichung von Diels. Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen nicht weiter fortzusetzen.

Endlich sei noch kurz über Hydrierungsversuche des Cholesterin-Ölsäureesters berichtet. Es ist bekannt, daß das Cholesterin im Darmkanal zu Koprosterin reduziert wird, wobei ein Übergang in die Pseudoreihe erfolgt. Im Reagensglas ist diese

[1]) Diels u. Gädke, B. 58, 1231 (1925).

[2]) Dissertation Dr. Alfred Treibs, München, Technische Hochschule, Mai 1925.

Digitized by Google

Umwandlung des Cholesterins in Koprosterin durch Windaus durchgeführt worden; die Reduktion mit Nickel als Katalysator und Wasserstoff bei 200° ergab neben anderen Produkten γ-Cholestanol, aus dem *Pseudo*koprosterin isolierbar ist.[1]) Dieses Pseudokoprosterin kann dann durch Behandlung mit Natriumäthylat und Alkohol bei 180° in Koprosterin umgelagert werden. Woher der Unterschied zwischen der katalytischen Reduktion des Cholesterins, die vorwiegend zum β-Cholestanol führt, und der biologischen, die hauptsächlich Koprosterin gibt, besteht, ist unbekannt. Es schien nicht ausgeschlossen, daß die Hydrierung des Ölsäureesters des Cholesterins, der ja im Blutserum vorhanden ist, anders verliefe und bei der Cholesterinkomponente in die Pseudoreihe überführen könne. Dies war jedoch nicht der Fall.

In guter Ausbeute gelang die Hydrierung zum Stearinsäureester des Cholesterins, das Cholesterin wurde unter diesen Bedingungen von Wasserstoff und Platinmohr aber nicht angegriffen. Wir versuchten dann die Hydrierung mit Hilfe von Tetralin, welches ja bei hoher Temperatur, insbesondere bei Gegenwart von Katalysatoren leicht schon Wasserstoff verliert. Daß man Tetralin für Hydrierungszwecke benutzen kann, davon überzeugten wir uns durch Überführen von Azobenzol in Anilin, von Ölsäure in Stearinsäure, von Nitrobenzol in Anilin und, allerdings in schlechter Ausbeute, von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure. Diese Reduktionen gelangen zum Teil schon beim Kochen mit Tetralin bei Gegenwart von Nickel bzw. Platin. Beim Ölsäure-Cholesterinester ergab diese Hydrierungsmethode neben wenig Stearinsäureester freie Stearinsäure, während das Cholesterinspaltprodukt nicht krystallisiert erhalten wurde. Aus diesem Grunde unterwarfen wir das Cholesterin für sich der Hydrierungsmethode mit Tetralin. Es wurden hydrierte Cholesteriniäther erhalten in schlechter Ausbeute und in geringer Ausbeute ein Körper vom Schmelzp. 134°, dessen Analyse auf Cholesterin stimmte. Der Körper gab jedoch mit Cholesterin starke Mischschmelzpunktsdepression. Er dürfte als Additionsverbindung hydrierter Cholesterine vielleicht mit Cholesterin zu deuten sein, ähnlich andern derartigen Verbindungen, die

[1]) Windaus, B. 49, 1726 (1916).

Digitized by Google

Windaus[1]) beschreibt. Nicht ausgeschlossen ist auch die Möglichkeit, daß ein Isomerisationsprodukt des Cholesterins vorliegt. Schließlich haben wir in einem Versuch Ölsäure-Cholesterinester der Vakuumdestillation unterworfen und hierbei α-Cholesterylen erhalten in guter Ausbeute. Wir stellten den Versuch an, um eine Vereinfachung der Darstellung des Ölsäure-Cholesterinesters herbeizuführen; es trat jedoch Zerfall des Moleküls ein. Zuerst destillierte die Ölsäure über, dann später das Cholesterylen. Für die Ausführung der zahlreichen Mikroanalysen sind wir Herrn Dr. Max Schubert zu Dank verpflichtet.

Versuche.

Nach zahlreichen Vorversuchen gelang es uns, unter folgenden Bedingungen *Pseudocholesten* zu erhalten.[2]) 5 g Cholesterin wurden bei 300 mm 10 Minuten im Sieden erhalten, dann destilliert und im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm destillierte bei 260—285° ein Öl über, das in Äther gelöst wurde, mit Alkohol versetzt, beim Verdunsten 0,6 g eines in weißen Nadeln krystallisierenden Körpers ergab. Schmelzp. 78°.

4,440 mg Subst.: 14,220 mg CO_2, 4,920 mg H_2O, 0,010 mg Asche.

$C_{27}H_{46}$	Ber. C 87,48	H 12,52
	Gef. „ 87,58	„ 12,43.

Der Körper war in Äther leicht löslich und addierte Brom, auf Alkoholzusatz schieden sich flache Nadeln des Bromids ab. Schmelzp. 116° unter Bräunung.

4,733 mg Subst.: 10,680 mg CO_2, 3,740 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}Br_2$	Ber. C 61,12	H 8,74
	Gef. „ 62,16	„ 8,93.

Der Körper ist demnach nicht identisch mit dem α-Cholesterylen Mauthners[3]), das kein krystallisiertes Bromid ergibt. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Ölsäureester durch Destillation erhaltenen α-Cholesterylen (S. 18) war erniedrigt, dagegen gab die Mischprobe mit dem nach Mauthner[4]) gewonnenen Pseudocholesten keine Schmelzpunktsdepression.

---

[1]) B. **49**, 1726 (1916).

[2]) Einzelheiten sind der Dissertation Dr. Alfred Treibs, München, Technische Hochschule, 1925, zu entnehmen.

[3]) Mauthner, M. **17**, 33 (1896).

[4]) Mauthner, M. **28**, 1117 (1907).

Digitized by Google

Durch Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Alkohol während 4 Tagen wurde ein Körper vom Schmelzp. 69—70° erhalten, der mit Pseudocholestan[1]) keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Auch die Bromide beider Cholestene gaben keine Schmelzpunktsdepression.

Bei weiteren Versuchen wurden aus 25 g Cholesterin 1,2 g reines Pseudocholesten erhalten und 3 g verunreinigtes, aus dem nur durch große Verluste reines Cholesten zu erhalten war. Die krystallographische Messung des Herrn Professor Steinmetz, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken, bestätigte die Identität der nach der neuen Methode erhaltenen Körper mit denen nach Mauthner dargestellten.

Pseudocholesten. „Kleine Prismen: durch ein häufig breiter ausgebildetes Flächenpaar erhält man im konvergenten Licht das Interferenzbild eines annähernd normalen Austritts der einen optischen Achse (etwa 15° gegen die Flächennormale scheinbar geneigt). Die schwarze Hyperbel ist auf der Seite der spitzen Bisektrix gelb gesäumt; Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Prismenkante, optisch positiv. Vollkommene Identität der beiden Präparate."

Pseudocholestan. „Die Krystalle sind dünne Prismen ohne sehr deutliche, anscheinend parallele Auslöschung. Im konvergenten Licht bekommt man kein normales Achsenbild, jedenfalls aber immer einen senkrecht zur Prismenzone stehenden dunklen Balken. Es macht den Eindruck, als ob die einzelnen Krystallindividuen wiederum aus Parallelbildung noch dünnerer Prismen zusammengesetzt wären. Die Erscheinungen im konvergenten Licht sind in beiden Präparaten im Prinzip die gleichen, in den Einzelheiten etwas verschieden, Unterschiede, die in der verschiedenen Dicke der die Prismen bildenden Fasern bedingt sein dürften. Sie sind daher nur mit großer Wahrscheinlichkeit als identisch zu bezeichnen."

Pseudocholestendibromid. „Dünne linealförmige Krystalle, zu deuten als lang prismatische Kombination eines verhältnismäßig breit entwickelten Pinakoids mit sehr untergeordneten Prismenflächen. Parallele Auslöschung, Interferenzfarben je nach Dicke von Grau erster bis Blau zweiter Ordnung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Längsausdehnung der Prismen; Achsenwinkel von 90° nicht sehr verschieden; (wahrscheinlich) stumpfe Bisektrix normal bis zur Pinakoidfläche; Schwingungsrichtung der langsameren Welle parallel den Prismenkanten. Optisch negativ. Vollkommene Identität der beiden Präparate."

In der Hoffnung, die Bildung des Pseudocholestens zu verbessern, wurde in geschmolzenes Cholesterin Salzsäure eingeleitet, bei verschiedenen Temperaturen. Stets wurde Cholesteryläther erhalten, der leicht rein zu erhalten ist, daneben α-Cholesterylen, das jedoch kaum von der Verunreinigung zu

[1]) Mauthner, M. 30, 639 (1909); Windaus, B. 52, 170 (1919).

Digitized by Google

befreien ist. Am günstigsten war eine Temperatur von 180 bis 190° und eine Zeit von 1—2 Stunden mit lebhaftem Salzsäurestrom. Wenn man die krystallisierte Schmelze mit wenig Äther kocht, krystallisiert die Hauptmenge des Cholesteryläthers fast rein aus, den Rest erhält man unrein beim Versetzen mit Alkohol. Mit mehr Alkohol scheidet sich α-Cholesterylen ab, oft zunächst ölig, durch häufiges Krystallisieren aus Äther–Alkohol zu reinigen.

Hitzedrahtzersetzung des Cholesterins.

Neun Versuche wurden mit je 50 g Cholesterin wie folgt durchgeführt:

Die Apparatur: Es wurde ein Schwertkolben von 200 ccm verwendet, der im elektrischen Ofen geheizt wurde. Der Heizdraht war ein Platindraht von 0,3 mm Stärke und 35 cm Länge, der in 5—6 Windungen an dicken Kupferdrähten im oberen Teil des Kolbens aufgehängt war; die Drähte waren, durch ein engeres Rohr gegenseitig isoliert, durch ein Glasrohr eingeführt, das mit einer Verzweigung endigte und mit Asbestwasserglas abgedichtet war. Als Vorlage dienten zwei Kölbchen, ähnlich Destillierkolben von 50 ccm mit weitem Ansatzrohr, das senkrecht angesetzt und parallel zum Kolbenhals abgebogen war.[1])

Diese Vorlagen wurden mit Eiskochsalz gekühlt; es erwies sich als notwendig, die dicken weißen bis gelblichen Nebel zu beseitigen, die durch Tiefkühlung nicht zu kondensieren waren, um Substanzverluste zu vermeiden. Dies wurde völlig erreicht durch Einschalten eines mit Watte mäßig fest gefüllten großen Reagensglases, das mit gekühlt wurde. Die Heizung des Drahtes geschah durch die Lichtleitung mit Hilfe eines Widerstandes unter Kontrolle der Stromstärke mittels eines Ampèremeters.

Der Versuch. Der Ofen wurde auf 250° geheizt und währenddessen die Apparatur evakuiert auf 11 mm, darauf der Draht zu lebhaftem Glühen gebracht und Temperatur des Ofens und des Drahtes so reguliert, daß der Druck konstant auf ungefähr 40 mm blieb. Die Destillation wurde durch den Heizdraht bewirkt und verlief sehr regelmäßig.

Sofort nach Einschalten des Heizdrahtes stieg der Druck und es traten Nebel auf, die mit sehr großer Geschwindigkeit in die Absorptionsapparatur flossen. Das Ende war am plötzlichen Druckabfall stets deutlich zu erkennen. Die Temperatur des Drahtes pyrometrisch zu kontrollieren, wäre unmöglich, da sich alsbald auf der Glaswand ein Beschlag bildete, der sie nach einiger Zeit ganz undurchsichtig machte. Der Draht beschlug sich mit einer grauen glänzenden und ziemlich harten Kohleschicht, die nach jedem zweiten Versuch entfernt wurde. Während des

[1]) Diese Kölbchen erwiesen sich auch als sehr geeignet für Wasserdampfdestillationen im kleinen Maßstab.

Digitized by Google

Versuchs stieg die Stromstärke selbsttätig etwas an, wahrscheinlich infolge Widerstandsverringerung des Drahtes durch den Kohlebeschlag. Die Stromstärke wurde darüber hinaus noch langsam erhöht, um den beschlagenen Draht hellglühend zu erhalten.

Verlauf eines Versuchs (9).

Zeit	Relaisstellg. des elektr. Ofens (Teilg. bis 40)	Stromstärke im Heizdraht Amp.	Temperatur des elektr. Ofen, außen gem.	Druck
0′	20	0	250°	10 mm
10′	6	5,8	307	45 „
20′	0	6	296	47 „
30′	6	6,2	296	42 „
40′	4	6,2	280	39 „
50′	6	6,4	280	39 „
1 Std.	6	6,5	287	39 „
1 „ 10′	6	6,5	275	37 „
1 „ 20′	8	6,8	290	37 „
1 „ 30′	0	7	282	36 „
1 „ 40′	6	6,8	285	28 „
1 „ 45′	—	—	—	—

Die Destillate wogen regelmäßig etwa 25 g. Es blieb nur ein relativ geringer Kohlerückstand im Kolben. Einmal wurde auch Tiefkühlung mit Äther–Kohlensäure angewandt. Benzol wurde nicht nachgewiesen und andere niedrig molekulare Körper boten kein Interesse, da von ihnen keine Aufklärung zu erwarten war. Dieses Destillat wog im ganzen 10 g und war ganz krystallisiert in der Kälte.

Beim Erwärmen schmolzen die Krystalle und beim Destillieren ging bei stetig steigendem Siedepunkt fast alles bis 40° über und wurde durch Verdunsten verloren.

Die Hälfte des Destillates bildete ein viskoses, braunes Öl im Schwert, manchmal mit Krystallen unveränderten Cholesterins durchsetzt. Die mit Kältemischung gekühlten Vorlagen enthielten ein dünnflüssiges Destillat, dem etwas Wasser beigemengt war.

Versuch 1, 2 und 9 wurden einzeln aufgearbeitet, die anderen zu drei Ansätzen vereint. Die vereinigten Destillate, Schwert und Wattefilter, mit Äther ausgespült, wurden der

Digitized by Google

Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden zum Schluß immer Naphtalinkrystalle im Kühler erhalten.

Das Wasserdampfdestillat wurde mit Kochsalz gesättigt und fünfmal ausgeäthert, da im Wasser eine erhebliche Menge gelöst blieb. Darauf wurde fraktioniert destilliert bei gewöhnlichem Druck.

Naphtalin. Die Naphtalinfraktion erstarrte teilweise, Naphtalin wurde abgesaugt und der Rest mit heißer alkoholischer Pikrinsäure ausgefällt.

Aus den Ansätzen 4, 5, 6 wurden ungefähr 3,5 g, aus den Ansätzen 7, 8, 9 ungefähr 4,5 g Naphtalin isoliert.

Es blieben etwa 10 Proc. Cholesterin unverändert, 4,5 g Naphtalin aus 135 g Cholesterin entsprechen einer Ausbeute von 10 Proc.

Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$. Schmelzp. 92°.

Die Fraktion 290—315° gab ein oranges Pikrat vom Schmelzp. 145°. Mit Natronlauge zersetzt und ausgeäthert, wurde ein Körper erhalten, der in schmalen Blättchen sublimierte und nach häufigem Sublimieren den Schmelzp. 91—92° zeigte, aber noch schwach gelblich war. 5 mg wurden aus Versuch 1 erhalten. Im ganzen betrug die Ausbeute 50 mg, die aber trotz häufigem Krystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und durch Sublimieren nicht völlig farblos erhalten wurden.

4,117 mg Subst.: 14,140 mg CO_2, 2,310 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}$	Ber. C 93,71	H 6,29
	Gef. „ 93,70	„ 6,28.

Eine krystallographische Untersuchung war nicht möglich, weil die Kanten der sublimierten Krystalle nur undeutlich ausgebildet waren, die krystallisierten waren noch weniger entwickelt.

Der reine Körper gab ein dunkelgelbes Pikrat vom Schmelzpunkt 155°. Er ist geruchlos, sehr flüchtig mit Wasserdampf und sublimierte bereits bei 100°.

Styrol. Alle Fraktionen addierten Brom und färbten sich in kurzer Zeit schwarz an der Luft. Aus der Fraktion 130 bis 150° wurden Krystalle erhalten, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle schneeweiß wurden und den konstanten Schmelzpunkt von 75° zeigten.

Digitized by Google

8,512 mg Subst.: 11,196 mg CO_2, 2,622 mg H_2O. — 0,0941 g Subst.: 0,1334 g AgBr. — 0,3524 g Subst. gaben in 11,275 g Eisessig 0,480 Gefrierpunktsdepression.

$C_8H_8Br_2$	Ber. M.-G. 264	C 36,39	H 3,05	Br 60,56
	Gef. „ 248	„ 35,88	„ 3,45	„ 60,36.

Nach den analytischen Daten war der Körper *Styroldibromid*, welches den Schmelzp. 73—74° hat. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Styroldibromid gab keine Depression. Zur weiteren Identifikation wurde noch durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge bei 190° ω-Bromstyrol erhalten. Eine genaue Ausbeute des erhaltenen Styrols kann nicht angegeben werden, weil das Dibromid in den begleitenden Ölen beträchtlich löslich ist; alles in allem wurden 1,5 g reines Material aus sämtlichen Versuchen erhalten.

Untersuchung des Wasserdampfdestillationsrückstandes. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$. Schmelzp. 203°.

Die harzigen Rückstände der Wasserdampfdestillation wurden in Äther gelöst; mit Alkohol versetzt, schieden sie unzersetztes Cholesterin ab, pro Ansatz 5 g. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Vakuum fraktioniert.

Die Fraktion 160—220° (15 mm) erstarrte zum Teil. Nach dem Versetzen mit etwas Alkohol wurde filtriert, der Körper gab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Blättchen vom Schmelzp. 203°, die gelbgrün fluorescierten.

Dieser Körper gab keine Doppelverbindung mit Pikrinsäure, addierte aber Brom in Chloroform bzw. wurde substituiert.

Löslichkeit: Benzol, Chloroform leicht löslich, Äther, Aceton mäßig löslich, Alkohol kalt wenig löslich.

Das Bromadditionsprodukt bildete gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 217°.

3,545 mg Subst.: 12,160 mg CO_2, 1,880 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}$	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. „ 93,95	„ 5,96.

Bromkörper. 3,429 mg Subst.: 6,300 mg CO_2, 0,830 mg H_2O.

Gef. C 50,11 H 2,71.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$; Schmelzp. 124° unscharf.

Aus dem Filtrat des Körpers vom Schmelzp. 203° wurden mit Pikrinsäure orange Nadeln einer Additionsverbindung erhalten. Das Pikrat wurde umkrystallisiert aus Äther–Alkohol und zeigte dann den Schmelzp. 139°.

Der Kohlenwasserstoff wurde dann mit NaOH in Freiheit gesetzt, zum Teil war er ölig, anscheinend durch Verunreinigung mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff. Ein Teil des nochmals krystallisierten Pikrats wurde zur indirekten Molekulargewichtsbestimmung verwendet, durch Stickstoffbestimmung und durch Pikrinsäurebestimmung. Der Schmelzpunkt von ungefähr 124° wurde trotz mehrmaligem Umkrystallisieren nicht scharf erhalten.

3,988 mg Subst.: 13,810 mg CO_2, 2,070 mg H_2O. — 4,078 mg Subst.: 14,090 mg CO_2, 2,130 mg H_2O.

$C_{14}H_{10}$	Ber. C 94,34	H 5,66	
	Gef. „ 94,46, 94,23	„ 5,81, 5,84.	

Pikrat. 5,195 mg Subst.: 0,49 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{20}H_{13}N_3O_7$	Ber. N 10,32	Gef. N 10,52.

Pikrinsäurebestimmung: Der ätherischen Pikratlösung wurde mit verdünnter Natronlauge die Pikrinsäure quantitativ entzogen, durch mehrmaliges Ausschütteln dann die freigemachte Pikrinsäure mit Äther aufgenommen, verdampft und bei 100° getrocknet.

0,6402 g Subst.: 0,3532 g Pikrinsäure = 55,17 Proc. Pikrinsäure.

Daraus errechnet sich unter der Voraussetzung, daß auf 1 Mol. Pikrinsäure 1 Mol. Kohlenwasserstoff kommt, wie es bei allen bekannten Doppelverbindungen der Fall ist, M 186; $C_{14}H_{10}$ Ber. M 178.

Untersuchung der gebildeten Gase. Bei dem Versuch mit Tiefkühlung mit Äther–Kohlensäure wurde durch ein T-Stück eine 3-Liter-Saugflasche an die Saugleitung angeschaltet und bei 34 mm Druck abgehängt. Die Gasanalyse ergab auf reines Gas bezogen in ungefähren Zahlen: 5 Proc. Wasserstoff, 30 Proc. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 65 Proc. gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Geruch des Gases benzinartig. Der Gasrest wurde auf Acetylen geprüft und gab eine eben wahrnehmbare Spur Acetylenkupfer.

Hitzedrahtzersetzung von Styrol. Verwendet wurde Styrol Kahlbaum, das völlig in Meta-styrol übergegangen war und nur mehr schwachen Geruch zeigte.

Digitized by Google

Die Apparatur war die gleiche wie bei den Cholesterinversuchen. Es wurde eine mit Kohlensäure-Äther gekühlte Vorlage dazu geschaltet. Angewandte Menge: 20 g.

Der Versuch verlief ganz analog den Cholesterinversuchen, der Druck blieb etwas tiefer bei 20—30 mm. Die Temperatur betrug außen 300 bis 340°. Dauer 1 Stunde. Der Rückstand war gering.

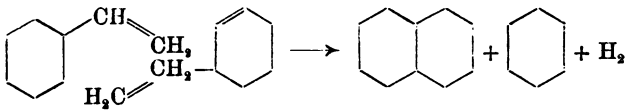
Die tief gekühlte Vorlage ergab bei der Destillation einige Tropfen Destillat unterhalb 100°, die nach der Mikromethode von Emmich[1]) auf Benzol geprüft wurden. Beim Nitrieren war deutlicher Nitrobenzolgeruch wahrzunehmen. Mit Zinn und Salzsäure reduziert ließ sich Anilin mittelst Chlorkalk nachweisen. Benzol war also vorhanden. Dann wurde gemeinsam das ganze Destillat weiter fraktioniert. Es wurden etwa 7 g Styrol gefunden. Die Fraktion 150—190° erstarrte in der Kältemischung Äther–Kohlensäure. Dann stieg der Siedepunkt rasch an. Die Fraktionen 190 bis 300° und 300—340° schieden mit Eiskochsalz gekühlt einen Körper aus, der abfiltriert nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 120° hatte, in Äther Brom aufnahm und damit Nadeln vom Schmelzpunkt 235° unter Zersetzung ergab. Der Körper war also Distyrol, das nach der Literatur den Schmelzp. 124° hat, das Bromid den Schmelzp. 238°.[2]) Aus dem Filtrat vom Distyrol gab heiße alkoholische Pikrinsäure Krystalle.

Fraktion 150—190°, gelbe Nadeln, Schmelzp. 100° unscharf,
„ 190—300°, orange Nadeln, Schmelzp. 138° unscharf,
„ 300—340°, orange Nadeln, Schmelzp. 135° unscharf.

Es handelte sich offenbar um ein Gemisch von Pikraten mindestens zweier Körper. Mit Äther ließen sich gelbe Nadeln als leichter lösliche Fraktion herauslösen, die beim Zersetzen mit Natronlauge einen Kohlenwasserstoff ergaben, der als Naphtalin identifiziert wurde.

Der zweite Kohlenwasserstoff hatte den Schmelzp. 104° unscharf und wurde nicht weiter untersucht wegen seiner geringen Menge.

Es wurden ungefähr 0,1 g Naphtalin erhalten, was bei Annahme der Reaktionsgleichung



einer Ausbeute von ungefähr 1 Proc. entspricht.

Styrol entsteht bei der Zersetzung des Cholesterins in geringerer Menge als Naphtalin, so daß ein Aufbau des Naphtalin aus Styrol höchstens ganz untergeordnet stattfinden kann. Aber es ist bewiesen, daß selbst bei kurzer Dauer der Einwirkung hoher Temperatur bei geringem Druck ein Aufbau höher konden-

[1]) Mikrochem. Praktikum München 1924.
[2]) B. 22, 2256 (1889).

Digitized by Google

sierter Ringsysteme möglich ist, so daß aus der Entstehung geringer Mengen derartiger Körper keine sicheren Schlüsse zu ziehen sind.

Hitzedrahtzersetzung der Säure $C_{27}H_{44}O_4$.

Die Darstellung der Säure geschah nach der von Diels und Abderhalden[1]) angegebenen Vorschrift durch Oxydation von Cholesterin mit Bromlauge. Die Ausbeute war 25 g wie angegeben. Es war jedoch bei unseren Versuchen nicht möglich, die mit Salzsäure, am besten unter kräftiger Kühlung, ausgefällte Säure mit Wasser zu waschen, wie in der Vorschrift angegeben wird. Die Säure ballt sich dabei zusammen, hat einen käsigen Zustand und geht kolloidal in Lösung. Dies ist nur durch stark elektrolythaltiges Wasser unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung zu umgehen. Am besten saugt man sofort nach dem Freimachen die Säure ab, suspendiert in Äther und saugt wieder ab. Trotz Nachwaschen mit Äther krystallisierte aus der Eisessig-Mutterlauge stets Cholesterin aus.

23 g der Säure wurden zersetzt. Die Apparatur war wie vorher; eine mit Kohlensäure gekühlte Vorlage wurde verwandt, die aber nur wenig aufnahm. Vor Einschaltung des Heizdrahtes zeigte sich bereits CO_2-Abspaltung. Der Verlauf der Zersetzung war ganz ähnlich wie beim Cholesterin. Der Druck betrug 30—40 mm, die Außentemperatur 250—285°. Der Destillationsrückstand war gering. Die Aufarbeitung geschah wie beim Cholesterin.

Mit Wasserdampf ging nur wenig über, ungefähr 2 g. Der Siedepunkt stieg kontinuierlich beim Fraktionieren. Die Fraktion 180—240° gab ein Pikrat vom Schmelzp. 144°. Daraus ließ sich Naphtalin gewinnen, die Ausbeute war nur 0,05 g.

Aus dem harzigen Rückstand der Wasserdampfdestillation ließ sich weder durch Krystallisation noch durch Destillieren ein einheitlicher Körper abscheiden.

Hitzedrahtzersetzung des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{28}$.

Die Darstellung geschah nach Mauthners Vorschrift.[2]) 40 g Cholesterylchlorid wurden auf freier Flamme über den Schmelzpunkt erhitzt, in einer halben Stunde war die Salzsäureabspaltung beendet. Bei stärkerem Erhitzen ging im Verlauf einer Stunde ein dünnflüssiges Öl über und dann die Hauptfraktion bei 360—400°. Nochmals fraktioniert war der Siedepunkt scharf 387°. Ausbeute 17,5 g und 7 g weniger reines Produkt.

[1]) B. **36**, 3179 (1903). [2]) M. 17, 41 (1896).

Digitized by Google

Der Körper stellte ein schwach gelbliches, viscoses prachtvoll blauviolett fluorescierendes Öl dar und war nicht zum Krystallisieren zu bringen.

$d = 0{,}9733.$

$n_D^{20} = 1{,}5317$. Andere Darstellung 1,5315 und 1,5318. Aus unreinem Cholesterylchlorid erhaltener KW. gab den gleichen Wert, war jedoch stark gelb gefärbt.

Ber. $C_{19}H_{28}.3\overline{|}$ MR = 81,94
$C_{19}H_{28}.2\overline{|}$ MR = 80,21
Gef. MR = 81,57.

Drehung im $^1/_2$ dm-Rohr 26,525° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 54{,}51°.$$

0,1213 g Subst.: 0,3938 g CO_2, 0,1213 g H_2O. — 0,1245 g Subst.: 0,4037 g CO_2, 0,1261 g H_2O. — 0,1035 g 15 Stunden im Vakuum auf 85° erhitzt, 0,3358 g CO_2, 0,1032 g H_2O.

$C_{19}H_{28}$	Ber. C 88,99	H 11,01	
$C_{19}H_{26}$	Ber. „ 89,69	„ 10,31	
	Gef. „ 88,54	„ 11,19	Beilsteinprobe negativ
	„ 88,44, 88,49	„ 11,33, 11,16.	

0,3325 g Subst. in 27,2 g Chloroform ($k = 35{,}9$) 0,163° Siedepunktserhöhung. — 0,7475 g Subst. in 27,2 g Chloroform ($k = 35{,}9$) 0,355° Siedepunktserhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 256,32 Gef. 279,4, 280,3.

Titration mit Brom war wegen eintretender Verfärbung nicht möglich.

33 g des Körpers $C_{19}H_{28}$ wurden in der Hitzedrahtapparatur zersetzt.

Im Laufe von $2^1/_2$ Stunden bei einer Temperatur von 230°, die langsam auf 300° gesteigert wurde, und einen Druck von 60—80 mm ging die Zersetzung regelmäßig vor sich.

Das Destillat war ganz flüssig. Eine Äther–Kohlensäurevorlage fing nur sehr wenig Öl auf.

Das Wasserdampfdestillat war relativ geringer als beim Cholesterin und enthielt nur ganz wenig tief siedende Fraktionen. Naphtalin war durch Pikrat in geringer Menge zu isolieren. Die Fraktion über 230° gab ein oranges Pikrat, woraus jedoch kein fester Körper zu erhalten war. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde im Vakuum fraktioniert. Die Fraktionen von 200—250° (zähe Öle) (5 g) schieden flimmernde Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Schmelzp. 220°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther und dann aus Eisessig war der

Digitized by Google

Schmelzp. 252°. Die Menge reichte leider nicht mehr zu einer einwandfreien Analyse.

Das Filtrat gab mit alkoholischer Pikrinsäure eine erhebliche Menge sehr unreinen Pikrates, das mehrere Male umkrystallisiert wurde, jedoch bei der Zersetzung nur Öl lieferte.

Das von Mauthner als Gemisch von *Oktan* und *Oktен* erkannte dünnflüssige Öl von der Zersetzung des Cholesterylchlorids wurde auch näher untersucht. Es wurden im Ganzen 3 g Oktan–Oktengemisch isoliert vom Siedepunkt 112—116° (Mauthner 110—130°). Optisch inaktiv. $n^{20}_D = 1{,}3955$, $d^{20}_4 = 0{,}7065$ (mit 1,445 ccm bestimmt).

Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer:

0,0600 g Subst.: 14,1 ccm Luft (18°, 719 mm). — 0,0602 g Subst.: 13,4 ccm Luft (18°, 719 mm).

C_8H_{16}	Mol.-Gew.	Ber. 112,17
C_8H_{18}	„	Ber. 114,18
	„	Gef. 109,7, 115,8.

Bromtitration: 0,4795 g Subst. verbrauchten 1,05 ccm n-Bromlösung = 0,168 g Br, das entspricht 0,118 g C_8H_{16}. $^1/_4$ der KW. ist demnach C_8H_{16}, der Rest C_8H_{18}.

Der ungesättigte KW. wurde darauf mit 7 Proc. SO_3-haltiger Schwefelsäure ausgeschüttelt. Es wurden 1,2 g gesättigter KW. erhalten. Siedepunkt 113—116° (718 mm).

$n^{20}_D = 1{,}3922$, $d^{20} = 0{,}69823$ (mit 1,445 ccm bestimmt).

C_8H_{18} Ber. MR 39,14 Gef. MR 38,96.

Für Isooktan findet Clarke[1]) folgende Konstanten:

Siedep.$_{761}$ 116°; $D^{15}_{15} = 0{,}7035$; $n^{25}_D = 1{,}3944$.

Buelens[2]) Siedep.$_{760}$ 118°; $D^{20} = 0{,}7134$; $n^{20}_D = 1{,}39807$ (nach Würtz dargestellt.) (Daraus errechnet sich MR 38,64.)

Die gefundenen Werte kommen denen von Clarke nahe, während sie von denen von Buelens, die unter den gleichen Bedingungen gemessen sind, beträchtlich abweichen; die nach den letzteren Werten errechnete Mol.-Refraktion differiert jedoch viel mehr von der Theorie.

0,1122 g Subst.: 0,3458 g CO_2, 0,1643 g H_2O. — 0,1071 g Subst.: 0,3296 g CO_2, 0,1535 g H_2O.

C_8H_{18}	Ber. C 84,11	H 15,89
	Gef. „ 84,05, 83,93	„ 16,38, 16,04.

Geruch des Oktans angenehm, während der des Oktan–Oktengemisches unangenehm und durchdringend war.

---

[1]) Am. Soc. **31**, 113
[2]) Z. B. **1**, 832 (1909) } Beilstein (4. Aufl.), **1**, 161.

Digitized by Google

Wahrscheinlich ist der Körper $C_{19}H_{28}$ nicht einheitlich, es ist anzunehmen, daß durch Abspaltung von Oktan am Molekülrest eine Doppelbindung erzeugt wird, während bei der Abspaltung von Okten der Sättigungszustand des Rumpfmoleküls erhalten bleibt.

Hitzedrahtzersetzung der Cholsäure.

20 g Säure wurden zunächst langsam bis auf 300° erhitzt im Vakuum, bis das Schäumen infolge der Wasserabspaltung nachließ, dann wurde der Heizdraht eingeschaltet. Bei 320° wurde im Lauf einer Stunde zersetzt, dabei stieg der Druck von 45 auf 75 mm. Das Wasserdampfdestillat war sehr klein und reagierte sauer. Die Fraktionierung lieferte wenig Naphtalin als Pikrat. Aus den höher siedenden Anteilen und aus dem Wasserdampfrückstand wurden orange Pikrate erhalten, woraus jedoch keine festen Körper zu isolieren waren.

Hydrierungsversuche des Cholesterins als Ölsäureester.

Die Darstellung des Cholesterin-Ölsäureesters geschah in der für höhere Fettsäureester des Cholesterins üblichen Weise. 16 g Cholesterin wurden mit 80 g Ölsäure 3 Stunden im Kohlensäurestrom auf 200° erhitzt. Mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Alkohol versetzt wurde in einer Kältemischung auskrystallisieren lassen. Das Umkrystallisieren wird zweckmäßig wie folgt vorgenommen: Es wird in Äther gelöst und mit Tierkohle gekocht, ausgefällt wird durch Eingießen der durch Eis-Kochsalz gekühlten Ätherlösung in 2 Vol. ebenso gekühlten Alkohol. Verfährt man umgekehrt, fällt meist ein Teil oder das Ganze als Öl aus, das dann unrein erstarrt. Ausbeute 13,5 g Ester, Schmelzp. 43—44°.

Mit 20 Proc. Platinmohr war der Ölsäureester in einer Stunde zum Stearinsäureester hydriert in ätherischer Lösung. Schmelzp. 86°. Selbst bei einer Hydrierung, die 1 Woche lang mit mehr Platin fortgesetzt wurde, war keine Andeutung weiterer Hydrierung zu erkennen. Verseifung ergab reines Cholesterin und Stearinsäure. Die Hydrierung wurde darauf in siedendem Eisessig durchgeführt, indem mit 20 Proc. Platin 3 Stunden lang durch Einleitung von Wasserstoff hydriert wurde. Auch hier ging die Hydrierung nur bis zum Stearinsäureester, der beim Erkalten auskrystallisierte. Darauf wurde in geschmolzenen Ester, der mit 25 Proc. Nickelkatalysator nach Windaus[1]) versetzt war, bei 200° Wasserstoff eingeleitet. Nach 2 Stunden war Stearinsäureester entstanden.

Beim Kochen von Ölsäureester mit Tetralin unter Zusatz von Platinmohr wurde Stearinsäureester erhalten, teilweise war Zersetzung eingetreten.

1 g Ölsäurecholesterinester mit 2,5 ccm Tetralin und 0,1 g Nickelkatalysator 12 Stunden im Bombenrohr auf 280° erhitzt gab freie Stearinsäure, während das Cholesterinspaltstück nicht krystallisiert erhalten wurde.

[1]) B. 49, 1724 (1916).

Digitized by Google

Alle Hydrierungsversuche des Ölsäureesters führten nur bis zum Cholesterin–Stearinsäureester, während der Cholesterinteil niemals hydriert wurde.

Hydrierung von Cholesterin mit Tetralin.

Je 3 g Cholesterin wurden mit 3 g Tetralin ohne Katalysator, mit Platinmohr, mit Nickel in der Bombe einen Tag lang auf 320° erhitzt. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf abgeblasen, bei Versuch 2 und 3 krystallisierte Naphtalin aus. Bei Versuch 1 war anscheinend nur geringe oder gar keine Hydrierung eingetreten.

Aus Versuch 2 und 3 ließen sich 2 Körper vom Schmelzp. 218° und 202° in geringer Menge fassen dank ihrer Schwerlöslichkeit in Äther–Alkohol, die nach der Analyse Äther von hydrierten Cholesterinen darstellen. Cholesterinäther hat den Schmelzp. 195°.

Körper vom Schmelzp. 218°: 5,602 mg Subst.: 17,600 mg CO_2, 5,960 mg H_2O.
Körper vom Schmelzp. 202°: 4,384 mg Subst.: 13,650 mg CO_2, 4,500 mg H_2O, 0,066 mg Asche.

$(C_{27}H_{45})_2O$	Ber. C 85,86	H 12,02
$(C_{27}H_{45})(C_{27}H_{47})O$	Ber. „ 85,64	„ 12,25
$(C_{27}H_{47})_2O$	Ber. „ 85,41	„ 12,48
Schmelzp. 218°	Gef. „ 85,92	„ 11,91
„ 202°	Gef. „ 86,24	„ 11,66.

Nach längerem Stehen der Äther–Alkohollösung wurde eine weitere Krystallisation erhalten (Versuch 2), die nach dem Umkrystallisieren aus Äther–Aceton feine Nadeln vom Schmelzp. 133—134° bildete.

3,657 mg Subst.: 11,230 mg CO_2, 3,940 mg H_2O.

$C_{27}H_{48}O$	Ber. C 83,42	H 12,46
$C_{27}H_{46}O$	Ber. „ 83,86	„ 12,01
	Gef. „ 83,75	„ 12,06.

Mit Digitonin wurden Fällungen aus der Mutterlauge erhalten, die aber nur Cholesterin bei der Zersetzung lieferten. Die Hauptmenge der Xylolextrakte der Digitonide ließ sich nicht zum Krystallisieren bringen.

α-Cholesterilen durch Destillation von Cholesterin–Ölsäureester.

Einmal wurde versucht zur Vereinfachung der Cholesterin-Ölsäureesterdarstellung das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation aufzuarbeiten. Unter 13 mm Druck ging bei 225—235° die Ölsäure über, bei 260° ein in der Kälte erstarrendes Öl. Aus Äther–Alkohol krystallisierte der Körper mit dem Schmelzp. 79°, in flachen Nadeln; Ausbeute 50 Proc. Der Körper addierte Brom, gab aber kein krystallisiertes Bromid. Er stimmt im Schmelzpunkt mit dem von Mauthner beschriebenen α-Cholesterilen überein. Mit einem Vergleichspräparat nach der Vorschrift Mauthners[1]) hergestellt, ergab sich keine Mischschmelzpunktsdepression.

[1]) M. 17, 33 (1896).

Digitized by Google

Über Nitro- und Amino-formazyl;

von *Eug. Bamberger*, *Rob. Padova* und *Ernest Ormerod*†.

[Aus dem Analytisch-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnikums zu Zürich.]

(Eingelaufen am 7. November 1925.)

Die vorliegende, 1893—1904 mit wiederholten, mehrjährigen Unterbrechungen ausgeführte Arbeit bildet den Abschluß der Untersuchungen von E. Bamberger über Formazylverbindungen.[1]) Die Ergebnisse sind in den Dissertationen von Robert Padova[2]), Ernest Ormerod[3]), ein kleiner Abschnitt in denjenigen von Otto Schmidt[4]) sowie Herbert Levinstein[5]) niedergelegt. Über das C-Oxy-diphenyl-tetrazolium-

[1]) Meine (E. B.'s) ursprüngliche Absicht, diese nach endgültigem Abschluß in zusammenfassender Form zu veröffentlichen (s. B. **25**, 3201 (1892), Note 1) konnte nicht zur Ausführung gebracht werden; ich begnüge mich daher mit der Anführung der betreffenden Literaturstellen: B. **24**, 2793, 2794, 3260—3264 (1891); **25**, 3201—3213, 3539—3547, 3547—3555 (1892); **26**, 2783—2786, 2786—2790, 2978—2982 (1893); **27**, 147—155, 155—160 (1894); **28**, 1283—1287 (1895); **29**, 1386 (1896). Siehe auch B. **26**, 2392 (1893); **27**, 162 (1894); **33**, 2050 (1900); **34**, 527, 588 (1901); **36**, 55 (1903). Die ohne experimentelle Belege (in Form vorläufiger Mitteilungen) veröffentlichten Untersuchungen sind später ausführlich im J. pr. publiziert: **64**, 199—221, 222—244 (1901); **65**, 123—138, 139—149 (1902). Über den Namen Formazyl und den der Substitutionsprodukte siehe B. **25**, 3207 (1892).

Die Studien über Formazylverbindungen bilden einen Teil derjenigen über „gemischte Azokörper" (Produkte der Einwirkung von Diazosalzen auf aliphatische Substanzen); da ich auch diese Reihe von Abhandlungen in eine einzige zusammenzufassen nicht in der Lage bin, führe ich die wichtigsten Zitate an: B. **17**, 2415—2422 (1884); **18**, 2563—2567 (1885); **31**, 2626—2635 (1898); **33**, 2043—2061 (1900); **34**, 523—532, 574—594, 539 bis 548, 2002—2017, 2017—2023 (1901); **35**, 54—66, 67—82, 82—91, 746 bis 756, 756—759, 1084—1093, 1896—1900 (1902); **36**, 53—57, 90, 91 (1903). Siehe auch **36**, 57—84, 85—89, 92—101, 347—358, 359—374, 3833—3835 (1903); **41**, 4246—4249 (1908); **45**, 2740—2758 (1912).

[2]) Über Nitro- und Aminoformazyl, Zürich 1903.

[3]) Zur Kenntnis der Formazyl- und Tetrazoliumverbindungen, Zürich 1905. Beide vorgelegt der Fakultät in Basel.

[4]) Konstitution der Einwirkungsprodukte von Diazoverbindungen auf primäre Nitrokörper usw. Zürich 1898. Vorgelegt der Fakultät in Bonn.

[5]) Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan. Zürich 1901. Gedruckt in Berlin. Vorgelegt der Fakultät in Bern.

Digitized by Google

hydroxyd bzw. sein betainartiges Anhydrid und das C-Oxyformazyl (Formazylcarbinol) ist aus bestimmten Gründen[1]) bereits 1911 eine vorläufige Mitteilung erschienen.[2])

Nitroformazyl $O_2N—C\begin{matrix}N.NHPh\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N{:}NPh\end{matrix}$ (I).

Wurde zuerst von Friese beschrieben[3]), mit der Formel $C_7H_7N_3O_2$ und dem Namen Phenyl-azo-nitromethyl belegt, jedoch vom einen von uns als Nitroformazyl $C_{13}H_{11}N_3O_2$ erkannt.[4]) Dem gleichen Irrtum wie Friese verfielen übrigens V. Meyer[5]) und Demuth, die es durch „Kupplung" von Diazobenzol mit einem (wie sie selbst vermuten) Nitroessigsäure bzw. deren Ester enthaltenden Nitroäthylalkohol darstellten. Schon Eisessig verändert die roten Krystalle des Nitroformazyls — langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen unter Bildung einer Verbindung von der Formel $C_{13}H_{10}N_4O$[6]):

$$C_{13}H_{11}N_5O_2 + O = C_{13}H_{10}N_4O + HNO_2.$$

Das zur Oxydation erforderliche Sauerstoffatom wird dem Nitroformazyl selbst in Form von salpetriger Säure (bzw. Acetylnitrit oder Nitroacetyl?) entnommen, die zu Stickoxyd reduziert wird; daher die Erhöhung der Ausbeute bei Zusatz von Amylnitrit. Das Wesen dieser Reaktion scheint uns der hydrolytischen Zerlegung der Aryl-azo-nitroparaffine in salpetrige Säure und β-Acyl-phenylhydrazine zu entsprechen[7]):

$$R.C\begin{matrix}NO_2\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N.NHPh\end{matrix} + H_2O = HNO_2 + R.C\begin{matrix}OH\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N.NHPh\end{matrix} \rightarrow R.CO.NH.NH.Ph.$$

Man kann nämlich annehmen[8]), daß auch das Nitroformazyl zunächst hydrolytisch (bzw. acetolytisch) in C-Oxyformazyl

---

[1]) B. **44**, 3751 (1911). [2]) B. **44**, 3743 (1911).

[3]) B. **8**, 1078 (1875).

[4]) B. **27**, 155 (1894); **33**, 2050, 2059 (1900); **34**, 580, 586—588 (1901); **35**, 1084 (1902).

[5]) A. **256**, 36 (1885).

[6]) Mit meinem früheren Privatassistenten K. Blaskopf schon 1893 dargestellt; da es damals noch nicht untersucht wurde, ist ihm in der Diss. von Blaskopf (Zürich 1895, gedruckt in Wien) eine unrichtige Strukturformel beigelegt. Siehe auch vorläufige Mitteilung B. **44**, 3744 (1911).
E. Bamberger.

[7]) E. Bamberger, B. **31**, 2628 (1898).

[8]) Siehe vorläufige Mitteilung B. **44**, 3745, auch Note 1 (1911).

Digitized by Google

und salpetrige Säure (bzw. Acetylnitrit oder Nitroacetyl) zerfällt:

$$O_2N-C\begin{cases}N=NPh\\N-NH.Ph\end{cases} + CH_3.COOH = HO-C\begin{cases}N=NPh\\N-NHPh\end{cases} + CH_3.CO.NO_2$$

und daß die auf solche Weise erzeugte Nitroso- oder Nitroverbindung das Oxy-formazyl zu C-Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd oxydiert:

$$HO-C\begin{cases}N=NH\\N-NHPh\end{cases} + O = HO-C\begin{cases}N-N.Ph\\ |\\N=N.Ph\\ \cdot\\OH\end{cases} \quad (II_1).$$

Ein derartiger Vorgang würde ein weiteres Beispiel der von v. Pechmann und Runge[1]) entdeckten Umwandlung von Formazylen in Tetrazoliumbasen darstellen. Das aus Nitroformazyl und Eisessig entstehende C-Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd — als solches anscheinend nicht isolierbar — geht in sein betainartiges Anhydrid[2]) (III) über, eben jene Verbindung $C_{13}H_{10}N_4O$. Auch für diese Betainbildung können Analogiefälle aus dem Tetrazoliumgebiet angeführt werden.[3]) Die vorliegende Reaktion läßt sich demnach durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$O_2N-C\begin{cases}N=N.NPh\\N-NH.Ph\end{cases} \longrightarrow HO-C\begin{cases}N=N.Ph\\N-NH.Ph\end{cases}$$

I II

$$\longrightarrow \left(HO-C\begin{cases}N-NPh\\ |\\N=N.Ph\\ \cdot\\OH\end{cases} \right) \longrightarrow C\begin{cases}N-NPh\\ |\\N=NPh\cdot\\ |\\O\text{———}\end{cases}$$

II_1 III

Die Hypothese eines Zwischenprodukts (II_1) (nebst nachfolgender Wanderung des Hydroxyls von einem Stickstoffatom zum andern), die Pechmann und Runge für die Oxydation von Formazylen zu Tetrazoliumbasen aufstellen[1]), erscheint uns unnötig.

Daß II und II_1 Etappen auf dem Weg zwischen I und III bilden, ist keine aus der Luft gegriffene Annahme, denn die

---

[1]) B. 27, 323, 2920 (1894).

[2]) Im folgenden öfter kurz als „Betain" bezeichnet.

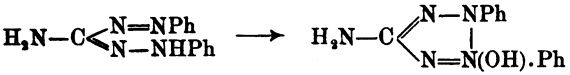
[3]) Zitiert B. 44, 3746 (1911).

Digitized by Google

Hydrolysierbarkeit der Nitro-azo-paraffine zu β-Acyl-phenylhydrazinen[1])

$O_2N-CR=N-NHPh \longrightarrow HO-CR=N.NHPh$ (Analogon von I → II)

und die Oxydation von Aminoformazyl zu C-Amino-diphenyltetrazoliumhydroxyd

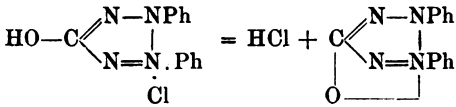


(Analogon von I → II$_1$)[2])

sind feststehende Tatsachen.

Das C-Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain (III) erwies sich identisch mit dem von Cazeneuve[3]) durch Oxydation von Diphenylcarbazid $OC<^{NH-NHPh}_{NH-NHPh}$ oder Diphenylcarbazon[4]) $OC<^{N=NPh}_{NH-NHPh}$ dargestellten und als $OC<^{N=NPh}_{N=NPh}$ formulierten „Diphenyl-Carbodiazon".[5]) E. Bamberger hat in der schon erwähnten vorläufigen Mitteilung[6]) dargelegt, aus welchem Grund er die Auffassung von Cazeneuve durch die hier vertretene ersetzt.

Das „Betain" $C_{13}H_{10}N_4O$ ist — wie ein Salz — in Wasser löslich, in Äther unlöslich. Als „verkappte" Base vereinigt es sich mit Säuren zu Salzen (meist) vom Typus $C_{13}H_{10}N_4O$, HX, die durch Wasser hydrolysiert werden. Das Chlorid *erscheint* nur deshalb als Salz einer schwachen Base, weil die Dissoziation



ungemein leicht vor sich geht, gerade wie das stark basische Ammoniumhydroxyd lediglich wegen seines Zerfalls im Am-

---

[1]) S. 261, Note 7. Überdies wurde II als Salz isoliert. Vgl. später.

[2]) Vgl. S. 262 unten und S. 262 oben.

[3]) Bl. (3) 25, 375 (1901). Cazeneuve u. Moreau, a. a. O. 23, 51 (1900); Skinner und Ruhemann, B. 20, 3327 (1887); Heller, A. 263, 273 (1891); s. a. unten S. 268 Note 1 u. 2.

[4]) Heller, A. 263, 274 (1891); Cazeneuve, Bl. (3) 23, 592 (1900).

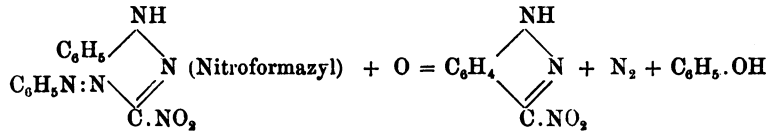
[5]) Ich hatte die Abhandlung von Cazeneuve übersehen, wie er die meinige, die 3 Jahre vor seiner im Genfer Arch. Sc. phys. nat. (4) 6, 384 (1889) erschienen war. Siehe oben S. 282, Note 2. E. B.

[6]) B. 44, 3749 (1911).

Digitized by Google

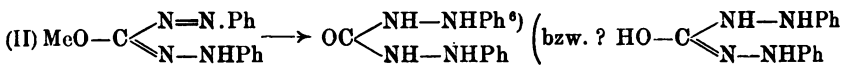
moniak und Wasser den Charakter einer Base von geringer Affinitätsgröße vortäuscht.[1]) Auch gewisse Tetrazoliumbasen werden durch Wasser hydrolytisch gespalten.[2])

Setzt man der Lösung des Nitroformazyls in Eisessig konz. Schwefelsäure hinzu, so erhält man[3]) neben dem „Betain" in geringer Menge (Anilin und) eine wohlkrystallisierte Verbindung von der Formel $C_7H_5N_3O_2$, die nicht näher untersucht werden konnte. Sie scheint nicht, wie man von vornherein vermuten könnte, ein etwa nach der Gleichung



erzeugtes Iz-C-Nitroindazol zu sein.[4])

Reduktionsmittel führen das farblose „Betain" III unter bestimmten Bedingungen in eine rote Verbindung über. — Mit (überschüssigem) Ammoniumsulfid erhielten wir aus dem Betain das schon auf andern Wegen[5]) dargestellte Diphenylcarbazid:



Tieffarbiges Salz des Formazylcarbinols *Diphenylcarbazid* (IV)

Der Reduktionsverlauf entspricht wiederum dem der Tetrazoliumbasen, die durch Ammonsulfid zu Formazylen desoxydiert werden. Sichere Andeutungen für die Fähigkeit des Diphenyl-

---

[1]) B. **44**, 3748 (1911).

[2]) Siehe das Zitat B. **44**, 3747 (1911).

[3]) Siehe Dissert. von O. Schmidt (vgl. oben S. 260, Note 4), S. 131, 133. Dort auch Analysen und Eigenschaften.

[4]) Bildung von Ringen aus Formazylverbindungen unter Abspaltung von Anilin: B. **25**, 3206, 3540, 3541, 3543 (1892); **26**, 2783, 2788 (1893); **27**, 152 (1894); J. pr. **64**, 231 (1901); **65**, 133, 145 (1902).

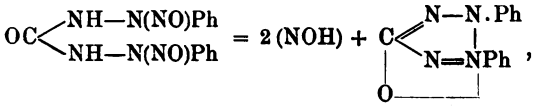
[5]) Skinner u. Ruhemann (aus Urethan oder Harnstoff und Phenylhydrazin), B. **20**, 3327 (1887); Heller (aus Phosgen und Phenylhydrazin), A. **263**, 273 (1891); Cazeneuve u. Moreau, Bl. (3) **23**, 51 (1900) (aus Diphenylcarbonat und Phenylhydrazin).

[6]) B. **44**, 3746 (1911). Cazeneuve (Bl. (3) **25**, 375 [1901]) reduzierte mit alkoh. KOH und erhielt statt Diphenylcarbazid das nach unserer Ansicht von ihm irrtümlich formulierte Salz II (des Formazylcarbinols).

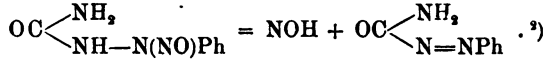
Digitized by Google

carbazids zur Umlagerung in Dihydro-formazylcarbinol liegen nicht vor; die Möglichkeit ist nicht zu bestreiten.[1])

Salpetrige Säure verwandelt Diphenylcarbazid in ein sehr unbeständiges, in Ätzlaugen und sogar Sodalösung lösliches *Dinitrosamin* (V). Es zersetzt sich ungemein leicht unter Bildung des „Betains“:



ein Übergang, der demjenigen des Nitroso-phenyl-semicarbazids in Phenyl-azo-carbonamid entspricht:



Auch im übrigen erinnern die Eigenschaften[3]) des Dinitrosamins in unverkennbarer Weise an die des Nitroso-phenyl-semicarbazids.

Die Behandlung des Diphenylcarbazids mit benzoylierenden Mitteln führt zu einer Benzoylverbindung — identisch mit der sogleich zu besprechenden, die aus Diphenylcarbazon durch Benzoylierung erhalten wird.

Die Substitution vollzieht sich also unter gleichzeitiger Dehydrierung, ein Beweis, wie leicht die Oxydation des Hydrazokörpers (Carbazid) zum entsprechenden Azokörper (Carbazon) vor sich geht.

Luftsauerstoff oxydiert Diphenylcarbazid bei Gegenwart von Alkalien, wie Heller[4]) und unabhängig von ihm auch wir beobachteten, zu Diphenylcarbazon.

Besser verwendet man zu diesem Zweck Hydroperoxyd

---

[1]) Siehe die letzten 2 Glieder der Formelreihe am Schluß von S. 264 und dortige Note 6.

[2]) Widman, B. 28, 1925 (1895). Siehe auch Steinkopf u. Jürgens, J. pr. 84, 688 (1911) und Bamberger, a. a. O. 101, 330, 331 (1921); B. 42, 1682 (1909); 43, 3322 (1910); 44, 3070 (1911).

[3]) Siehe den exp. Teil.

[4]) A. 263, 274 (1891). Siehe auch Cazeneuve, Bl. (3) 23, 592, 701 (1900). Diese Arbeiten wurden uns erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt.

Digitized by Google

in verdünnter, essigsaurer[1]) Lösung, obwohl dabei infolge zu weitgehender Oxydation sehr kleine Mengen „Betain" entstehen. Es liegt kein Grund vor, die von Heller aufgestellte und von Cazeneuve übernommene Formel des Diphenylcarbazons zu ändern; nur ist es unnötig, die färberischen Eigenschaften mit Cazeneuve „auf ... eine ganz besondere, zum erstenmal in einem Farbstoff nachgewiesene auxochrome Gruppe —CO—NH" zurückzuführen. Das Verhalten zur tierischen Faser läßt sich auch ohne diese ad hoc gemachte Annahme und sogar besser verstehen, wenn man die *Salze* des Carbazons vom Formazylcarbinol[2]) (C-Oxyformazyl) ableitet, dessen enolische Atomgruppe HO – C=N ... die Acidität und — im Verein mit den übrigen Molbestandteilen — die Verwandtschaft zur Faser bedingt. Die Zweckmäßigkeit der Tautomerie-Hypothese

$$OC\begin{matrix}N{=}NPh\\NH{-}NHPh\end{matrix} \rightleftharpoons HO.C\begin{matrix}N{=}NPh\\N{-}NHPh\end{matrix}$$

ist an anderer Stelle ausführlich[3]) begründet.

Das rötlich gelbe Diphenylcarbazon löst sich in Ätzlauge mit tiefroter Farbe, indem (nach unserer Auffassung) Salze des von Cazeneuve isolierten Formazylcarbinols entstehen. Die alkalischen Lösungen verändern sich nach seinen Beobachtungen[4]) ziemlich rasch schon bei Zimmertemperatur unter Bildung des „Betains" („Diphenyl-carbodiazons") und Anderem. Auch die rote Lösung der violetten Blättchen des reinen Kalisalzes hellt sich bei längerem (z. B. 10 tägigem) Stehen unter Abscheidung roter Flocken zu hellem Gelb auf.

Beim Ansäuern der frisch bereiteten, alkalischen Lösung des Carbazons fällt zunächst ein violettroter Niederschlag (bzw. Trübung) aus, dessen Farbe — rasch beim Erwärmen — sehr stark abblaßt. Wir halten es für nicht unwahrscheinlich, daß er das dem Alkalisalz

$$MeO-C\begin{matrix}N{=}NPh\\N{-}NHPh\end{matrix} \left(\text{nach Cazeneuve } „OC\begin{matrix}N{=}NPh"\\NMe{-}NHPh\end{matrix}\right)$$

---

[1]) In welchem Fall die Oxydationsgleichung einfacher ist:

$$OC\begin{matrix}NH{-}NHPh\\NH{-}NHPh\end{matrix} \longrightarrow OC\begin{matrix}N{=}NPh\\NH{-}NHPh\end{matrix}$$

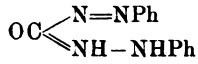
(ohne das Zwischenprodukt II S. 264, Zeile 4 von unten).

[2]) Letzte Formelreihe auf S. 262 („II").

[3]) B. **44**, 3751—3753 (1911). [4]) Bl. (3) **23**, 592 (1900).

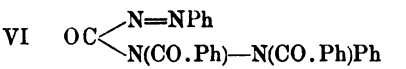
Digitized by Google

strukturell entsprechende Formazylcarbinol (C-Oxyformazyl) darstellt, das sich nachträglich zum Diphenylcarbazon

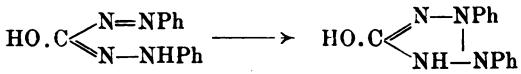


umlagert. Formazylcarbinol würde dann eine nur kurze, aber zeitlich meßbare Lebensdauer besitzen und zum Carbazon nicht im Verhältnis der Tautomerie, sondern der (Keto-Enol) Isomerie stehen.[1])

Aus Diphenylcabazon und Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid werden die bereits oben beim Diphenylcarbazid erwähnten Krystalle ($C_{27}H_{20}N_3O_4$) erhalten, die wir trotz ihrer Farblosigkeit als das entsprechende Dibenzoylderivat



betrachten. Die Verseifung mit alkoholischem Kali ergibt an Stelle des (wohl als Zwischenglied auftretenden?) Diphenylcarbazons eine farblose Säure, die bei dem nur einmal flüchtig und in kleinem Maßstab ausgeführten Versuch nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte. Genauere Untersuchung des Verseifungsvorgangs wäre wünschenswert. Vielleicht ist die Säure ein Umlagerungsprodukt des Formazylcarbinols



und als C-Oxydiphenyltetrazol (Diphenyltetrazolol) anzusprechen. Auch sollte die allmähliche Veränderung der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes bei An- und Abwesenheit von Ätzlauge eingehender erforscht werden; möglicherweise trifft man auch dabei auf die fragliche Säure (neben dem Betain).

Stärkere Oxydationsmittel (Amylnitrit, acetonisches Kaliumpermanganat) verwandeln Diphenylcarbazon (oder Diphenylcarbazid) in das „Betain" des C-Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyds.

Zur Zeit der Ausführung unserer Versuche wußten wir nicht, daß diese Oxydation mit gleichem Ergebnis schon von

---

[1]) Siehe die Versuche im exp. Teil S. 288.

Digitized by Google

Cazeneuve[1]) nach andern Methoden (am erfolgreichsten mit Silberacetat) bewerkstelligt war; ihm ist seinerseits entgangen, daß sein Oxydationsprodukt „Diphenylcarbodiazon" bereits im hiesigen Institut dargestellt und als Betain des Oxy-diphenyltetrazoliumhydroxyds beschrieben war.[2])

Die Reaktionen: Betain ⟶ Formazylcarbinol bzw. Diphenylcarbazon ⟶ Diphenylcarbazid können also auch in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden, was Cazeneuve und wir unabhängig voneinander festgestellt haben.

Durch *Reduktion des Nitroformazyls* hofften wir, das noch unbekannte Amin der Formazylreihe, das Formazylamin (C-Aminoformazyl) $H_2N—C\begin{matrix}N=NPh\\N—NHPh\end{matrix}$ kennen zu lernen. Dies Ziel wurde nach einigen Fehlversuchen in befriedigender Weise erreicht.

Über Reduktion von Formazylen liegen bereits Erfahrungen vor. v. Pechmann und Runge[3]) erhielten (in saurer Lösung) β-Acylphenylhydrazine:

$$R.C\begin{matrix}N=NPh\\N—NHPh\end{matrix} \longrightarrow R.CO—NH.NHPh + H_2N—HNPh.$$

Bamberger und de Gruyter[4]) (unter Anwendung von Ammonsulfid) Amidrazone[5]):

$$R.C\begin{matrix}N=NPh\\N—NHPh\end{matrix} \longrightarrow R.C\begin{matrix}NH_2\\N—NHPh\end{matrix} + H_2N—Ph.$$

Um zum Aminoformazyl zu gelangen, war die Reduktion des Nitroformazyls $O_2N—C\begin{matrix}N=NPh\\N—NHPh\end{matrix}$ so zu leiten, daß von den drei hydrogenophilen, bei der Konkurrenz der Wasserstoffatome beteiligten Gruppen zwei (N=NPh und N—NHPh) unversehrt blieben und die Angriffsstelle bei der dritten (NO_2) lokalisiert blieb, ohne daß Ammoniak abgespalten wurde.

---

[1]) Bl. (3) **23**, 592 (1900); (3) **25**, 375 (1901). S. 263, Note 3—5 dieser Mitteilung.

[2]) Siehe S. 262, 263 und B. **44**, 3744 (1911).

[3]) B. **27**, 1693 (1894). [4]) B. **26**, 2783 (1893).

[5]) Die Amidrazone wurden, was B. und de G. entgangen war, von Pinner entdeckt (B. **17**, 182, 2002 [1884]) und als Hydrazidine beschrieben. Vgl. B. **26**, 2783, 2387 (1893); **28**, 1283, Note, (1895); **25**, 3541 (1892); **34**, 539 (1901).

Digitized by Google

Unter den von uns gewählten Bedingungen geht die Reduktion in unerwarteter Weise vor sich. Ammonium*hydro*sulfid erzeugt — und zwar in einer Ausbeute von annähernd 88 Proc. der theoretischen — unter Abspaltung von Ammoniak eine farblose, in Ätzlaugen (auch unter Luftabschluß) lösliche, beim Ansäuern unverändert ausfallende Säure $C_{13}H_{14}N_4S$, die sich ungemein leicht zu einer noch stärkeren Säure $C_{13}H_{12}N_4S$ von fast schwarzer Farbe oxydiert.[1]) Letztere löst sich tiefrot nicht nur in Ätzlaugen und Ammoniak, sondern auch in verdünnter Sodalösung und fällt beim Ansäuern unzersetzt in violettschwarzen Flocken aus. Ammonsulfid reduziert sie wieder zu $C_{13}H_{14}N_4S$. Löst man $C_{13}H_{14}N_4S$ bei Luftzutritt in Natronlauge, so scheidet sich die Säure $C_{13}H_{12}N_4S$ ab. Die Salze der letzteren von der normalen Zusammensetzung $[C_{13}H_{11}(Me)N_4S]$ sind durch die Tiefe ihrer Farben ausgezeichnet. Die Formel des Perjodids ist $C_{13}H_{12}N_4S, J_2$.

$C_{13}H_{12}N_4S$ und $C_{13}H_{14}N_4S$ stehen offenbar im Verhältnis eines Farbstoffs zu seiner Leukoverbindung. Bildungsweise und Eigenschaften der Säure $C_{13}H_{12}N_4S$ machen es nach unserer Ansicht zur Gewißheit, daß sie das Mercaptan der Formazylreihe (VII) und ihr Reduktionsprodukt das zugehörige Dihydromercaptan (VIII) darstellt. Im Lichte dieser Auffassung läßt sich die Reduktion des Nitroformazyls in folgender Weise wiedergeben:

$$O_2N-C\begin{matrix}N=N.Ph\\N-NHPh\end{matrix} + H_2S + 8H = \left(\begin{matrix}HS\\H_2N\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}N=NPh\\NH-NHPh\end{matrix}\right)$$

$$+ H_2O = NH_3 + HS-C\begin{matrix}N=N.Ph\\N-NHPh\end{matrix}.$$

VII

Für die Bildung des in Klammern gesetzten Zwischenprodukts liegen nach Herrn Dr. O. Schmidt[2]) gewisse Andeutungen vor — indes von *so unsicherer* Art, daß wir *seine* Vermutung, es spiele eine Vermittlungsrolle zwischen der Nitro- und der Mercaptanverbindung, nur *mit allergrößtem Vorbehalt* wiedergeben.

---

[1]) Über ein Nebenprodukt vgl. den exp. Teil S. 293.

[2]) Diss. (siehe S. 260, Note 4) S. 138.

Digitized by Google

Der Ersatz der Nitro- durch die Sulfhydrylgruppe[1]) ist keine neue Beobachtung.[2])

Die Oxydation des farblosen Dihydroformazylmercaptans zum Formazylmercaptan beginnt augenblicklich beim Zutritt von Luft zur alkalischen Lösung; nach kurzer Zeit ist die Farbe tief dunkelrot. Setzt man die Oxydation fort, so scheidet sich eine je nach dem Lösungsmittel in gelben oder scharlachroten Nadeln krystallisierende Verbindung aus. Sie enthält zwei Wasserstoffatome weniger als das Formazylmercaptan und wird zweckmäßig durch Oxydation des letzteren mit ätherischem Amylnitrit dargestellt. Sie ist von neutralem Charakter. Entstehungsart und Eigenschaften, vor allem aber die völlige Analogie mit der Umwandlung des Nitroformazyls in C-oxy-diphe-

---

[1]) Vollzieht sich vielleicht in folgender Weise:

$$C{-}NO_2 \longrightarrow C{-}NO \longrightarrow C{-}N\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix} \longrightarrow C.SH + NH_3.$$

Die Einwirkung von NaSH auf $C_6H_5.NO$, die vielleicht Phenylmercaptan ergibt, ist nicht untersucht.

[2]) Beilstein u. Kurbatow, A. 197, 75 (1879); Willgerodt, B. 17, R., 352 (1884); Nietzki und Bothof, B. 27, 3261 (1894); 29, 2774 (1896); Lobry de Bruyn et Blanksma, R. 20, 115 (1901.) Kappler erhielt (B. 12, 2288 [1879]) aus der Sulfosäure des Nitro-acet-phenyl-hydrazons $HSO_3.C_6H_4.NH{-}N{=}C(CH_3).NO_2$ durch Reduktion eine farblose, mit roter Farbe in Alkalien lösliche Säure, der er die Formel

$$HSO_3.C_6H_4.N{=}N{-}CH(CH_3).NH_2$$

zuerteilt, entsprechend der ursprünglichen Auffassung seines Lehrers V. Meyer über „Gemischte Azoverbindungen". Seine zwei C—H-Bestimmungen stimmen indes ebensogut zur Formel

$$HSO_3.C_6H_4.NH.NH.CH(CH_3).SH$$

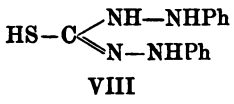
(s. Diss. von O. Schmidt S. 8). Die Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Kapplerschen Säure und des Formazylmercaptans sind so auffallend, daß die Vermutung einer ähnlichen Struktur beider Stoffe nicht unberechtigt ist. Von Kapplers Säure sollte eine N-Bestimmung ausgeführt und festgestellt werden, ob sie Schwefel enthält. Auch die Entstehungsweise beider Säuren widerspräche unserer Vermutung nicht:

$$ArHN.N{=}C(CH_3).NO_2 \longrightarrow ArHN.NH{-}CH(CH_3).SH,$$

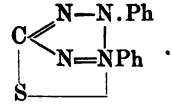
$$ArHN.N{=}C(N{=}NPh).NO_2 \longrightarrow ArHN.N{=}C(NH.NHPh).SH.$$

Digitized by Google

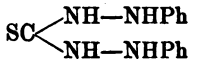
nyl-tetrazolium-betain veranlaßt uns, sie als das entsprechende Diphenyl-tetrazolium-thio-betain zu betrachten[1]):



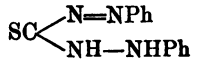
VIII

IX 

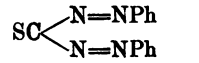
Nach Abschluß der Untersuchungen über diese Thiokörper und nach dem Erscheinen der Dissertation von O. Schmidt (1898) und H. Levinstein (1901), in denen jene Verbindungen behandelt werden, fand Herr Dr. Ormerod, daß sie schon von E. Fischer sowie Fischer und Besthorn[2]) auf anderm Wege (aus phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin) dargestellt und unter anderm Namen und anderer Formulierung beschrieben sind — nämlich als:



Diphenyl-sufo-carbazid
VIIIa



Diphenyl-sulfo-carbazon
VIIa



Diphenyl-sulfo-carbo-diazon IXa

In unseren Formeln (VIII, VII, IX) erscheinen die Verbindungen als *Dihydro-formazyl-mercaptan*, *Formazyl-mercaptan* und *Diphenyl-tetrazolium-thio-betain.* Sowohl Farbe als Acidität dürfte in ihnen, soweit es sich um das fast schwarze und sehr stark saure Mercaptan (VII) handelt, einen zweckmäßigeren Ausdruck finden als in denen von Fischer (VIIa); das gilt — bei den engen Beziehungen zwischen dem Formazylmercaptan und seinem Dihydrür — auch für dieses, zumal es noch ausgeprägte Acidität zeigt.[3]) Mit viel geringerer Bestimmtheit möchten wir zwischen IX und IXa entscheiden, obwohl uns die Analogie des „Betains" und des „Thio-Betains" auch hier zugunsten der „a"-Reihe zu sprechen scheint.[4])

---

[1]) Siehe Diss. von H. Levinstein (S. 260, Note 5), S. 38, 89. Die rote Farbe ist offenbar durch das Schwefelatom bedingt. Vgl. Benzophenon und Thiobenzophenon.

[2]) A. 190, 118 (1878); 212, 318, 321 (1882).

[3]) Für Annahme einer Tautomerie liegen keine Anhaltspunkte vor.

[4]) E Fischer u. Besthorn oxydierten ihr Sulfocarbazon zum Sulfocarbo-diazon mit Braunstein (u. alkohol. KOH), A. 212, 321 (1882).

Digitized by Google

Amino-formazyl (*Formazylamin*) $H_2N-C\begin{matrix}N=NPh\\N-NHPh\end{matrix}$ (X).

Um der Bildung eines schwefelhaltigen Produkts vorzubeugen, reduzierten wir Nitroformacyl mit Zinkstaub in wäßrig-acetonischer Salmiaklösung und isolierten in geringer Ausbeute eine Base, die — nach ihren Eigenschaften — vielleicht unreines Formazylamin ist.[1]) Seine Darstellung in reinem Zustand gelang erst bei Anwendung wäßriger Di-natriumsulfidlösung.[2])

Wir geben den Reduktionsvorgang durch folgende Gleichungen wieder:

$$O_2N-C\begin{matrix}N-NHPh\\N=NPh\end{matrix} \xrightarrow{\overline{OH}} NaOON=C\begin{matrix}N=NPh\\N=NPh\end{matrix}^{3})$$

$$\longrightarrow NaON=C\begin{matrix}N=NPh\\N=NPh\end{matrix} \longrightarrow HO.HN.CH\begin{matrix}N=NPh\\N=NPh\end{matrix}$$

$$\longrightarrow HO.HN-C\begin{matrix}N-NHPh\\N=NPh\end{matrix} \longrightarrow H_2N-C\begin{matrix}N-NHPh\\N=NPh\end{matrix}. \quad (X)$$

Man kann also im Nitroformazyl das NO_2 mittels MeSH durch (SH), mittels $(Me)_2S$ durch (NH_2) ersetzen.

Formazylamin löst sich (wenig) sowohl in wäßriger Natronlauge (violettrot) als in Salz- oder Schwefelsäure (rot); beide Arten von Salzen werden durch Wasser weitgehend hydrolysiert.[4]) Die Zusammensetzung des Chlorids entspricht der Formel

$$H_2N-C\begin{matrix}N=NPh\\N-NHPh,\end{matrix} HCl.$$

Bei vielen Formazylverbindungen ist festgestellt, daß die sie charakterisierende Atomgruppe $-C\begin{matrix}N_2HPh\\N_2Ph\end{matrix}$ Trägerin schwach

---

[1]) Diss. von H. Levinstein, S. 46, 103. Dort auch Analysen.

[2]) Ob auch mit $(NH_4)_2.S$, wurde nicht versucht.

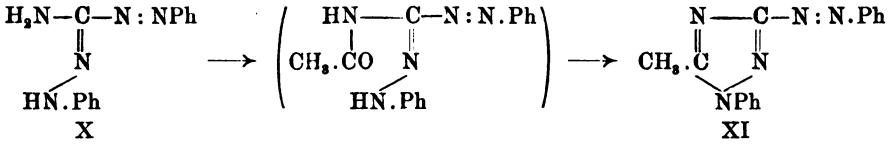
[3]) Reduktion von Nitronsäuren zu Oximen s. Hantzsch, B. **29**, 2252 (1896); E. Bamberger u. M. Weiler, J. pr. **58**, 333 (1898), s. auch B. **33**, 2047 (1900). Red. von Oximen zu Aminen in alkal. Lösung Borsche und Wollemann, B. **44**, 3186 (1911). Ob die Red. von Oximen zu Hydroxylaminen schon ausgeführt wurde, ist uns nicht bekannt.

[4]) Diformazyl $\begin{matrix}Ph.N_2\\Ph.N_2H\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}N_2Ph\\HN_2Ph\end{matrix}$ [E. Bamberger, B. **26**, 2980 (1893); **25**, 3210, Note 1 (1892); Bamberger u. Müller, J. pr. **64**, 217 (1901)] ist unerwarteter Weise viel stärker basisch als Formazylamin.

Digitized by Google

saurer und zugleich schwach basischer Eigenschaften ist. Salze beider Kategorien[1]) (Alkali- und mineralsaure Salze) wurden isoliert und beobachtet, daß sie mehr oder minder weitgehend durch Wasser zerlegt werden.

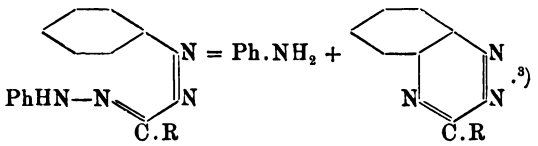
Gegenüber Essigsäureanhydrid offenbart Aminoformazyl seinen Charakter als Amidrazon. Die Amidrazone sind durch die Atomgruppe $\left(-C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ N-NHPh\end{matrix}\right)$ gekennzeichnet; ihre Acetylverbindungen verwandeln sich äußerst leicht in die von Bladin entdeckten Triazole.[2]) Dementsprechend geht Aminoformazyl unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Phenyl-azo-phenyl-methyl-triazol über:



X XI

Einige flüchtige Versuche zur Kondensation des Formazylamins mit Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd usw. werden im experimentellen Teil erwähnt.

Im Verhalten gegen wäßrige, konz. Salzsäure unterscheidet sich Formazylamin von anderen Formazylkörpern. Nach Untersuchungen von Bamberger und seinen Mitarbeitern werden diese durch starke Mineralsäuren in Phentriazine umgewandelt:



Formazylamin dagegen reagiert mit konz. Salzsäure nach Art der ihm strukturverwandten[4]) Aryl-azo-aldoxime (R).

---

[1]) B. **24**, 2795 (1891); **25**, 3203, 3204, 3205, 3545, 3546 (1892); **26**, 2788, 2980 (1893); **27**, 149, 151, 154, 155, 159 (1894); J. pr. **65**, 127, 132, 133, 143, 144 (1902); **64**, 200—202, 207, 214, 217, 218, 225 (1901).

[2]) Bamberger und Lorenzen, B. **25**, 3541 (1892); Bamberger u. de Gruyter, B. **26**, 2387, 2785 (1893); Jagersbacher, B. **28**, 1283 (1895); s. auch B. **34**, 539 (1901); J pr. **64**, 210, 216, 227, 236 (1901).

[3]) R=H, $CO.CH_3$, $CO.C_6H_5$. B. **25**, 3206, 3540 (1892); **26**, 2788 (1893); J. pr. **64**, 231 (1901); **65**, 136, 146 (1902).

[4]) B. **35**, 57 (1902).

Digitized by Google

Wie das gelbe Phenyl-azo-acetaldoxim (R) durch rauchende Salzsäure in das farblose Chlorphenyl-hydrazo-acetaldoxim[1]) (Ra) und dieses durch saure oder alkalische Oxydationsmittel ungemein leicht in das gelbe Chlorphenyl-azo-acetaldoxim (Rb) verwandelt wird, so geht Formazylamin (X) in das Chlorhydrat des farblosen Dihydro-α-chlorphenyl-formazylamins[2]) (XII) über, das sich schon durch Luftsauerstoff (besonders rasch bei Gegenwart von Hydroxylionen) zu dem roten, dem Formazylamin sehr ähnlichen α-Chorphenyl-formazylamin (XIII) oxydieren läßt[3]):

$$CH_3.C\begin{matrix}N.OH\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N:N.C_6H_5\end{matrix}\ (R) \longrightarrow CH_3.C\begin{matrix}N.OH\\ \diagup\!\!\diagdown\\ NH.NH.C_6H_4.Cl\end{matrix}\ (Ra)$$

$$\longrightarrow CH_3.C\begin{matrix}N.OH\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N:N.C_6H_4.Cl\end{matrix}\ (Rb). \qquad (X)\ H_2N.C\begin{matrix}N.NHPh\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N:N.C_6H_5\end{matrix}$$

$$\rightarrow (XII)\ H_2N.C\begin{matrix}N.NHPh\\ \diagup\!\!\diagdown\\ NH.NH.C_6H_4.Cl\end{matrix} \rightarrow (XIII)\ H_2N.C\begin{matrix}N.NHPh\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N:N.C_6H_4.Cl\end{matrix}.$$

Während im Fall Ra die Stellung des Chloratoms im Benzolkern sicher bestimmt wurde[4]), begnügten wir uns bei XII mit der Feststellung, daß das Chloratom in nicht ionisierbarer Form vorliegt und die p-Stellung einzunehmen *scheint*. Die folgeweise Einwirkung von Salzsäure und Luft auf das α-Chlorphenyl-formazylamin (XIII) dürfte, was freilich nicht durch den Versuch erhärtet wurde, analog wie beim p-Chlorphenyl-azo-acetaldoxim (Rb) verlaufen.[5])

Bromwasserstoffsäure wirkt gleichartig auf Formazylamin ein wie Chlorwasserstoffsäure; das α-Bromphenyl-formazylamin ist dem α-Chlorphenyl-formazylamin auch äußerlich sehr ähnlich.

Ob Formazylamin durch Ammonsulfid zum Dihydrür

$$H_2N.C\begin{matrix}N.NHPh\\ \diagup\!\!\diagdown\\ NH.NHPh\end{matrix}$$

---

[1]) Ebenda 60—65; über ein hypothet. Zwischenprodukt S. 60.

[2]) Nomenklatur, B. **25**, 3207 (1892) und diese Mitt. S. 260, Note 1.

[3]) Eine starke exp. Stütze für die Analogie von Arylazo-aldoximen und Formazylen. Über hydrierende und zugleich chlorierende Wirkung der Salzsäure, siehe z. B. A. **424**, 318 (1921), wo ich auch Hantzsch u. Singer [B. **30**, 319 (1897)] hätte zitieren sollen. E. B.

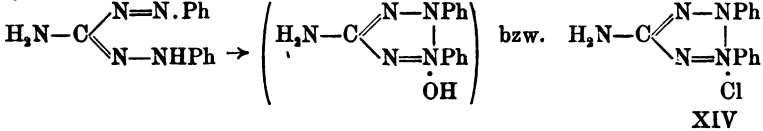
[4]) B. **35**, 59, 60 und 78—82 (1902).

[5]) Ebenda 61, 63.

Digitized by Google

reduziert wird (wie Phenyl-azo-acetaldoxim (R) zum entsprechenden Hydrazokörper[1]), ist mit noch größerer Sicherheit festzustellen.[2])

Im Verhalten gegen Amylnitrit kommt die Klassengemeinschaft des Amino- und des Nitroformazyls sehr deutlich zur Erscheinung. Letzteres wird zu C-Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd[3]) (bzw. seinem Anhydrid, dem „Betain"), ersteres zu C-Amino-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd[4]) (isoliert als Chlorid) oxydiert:



XIV

Das Chlorid (bzw. Hydroxyd) (XIV) ist zugleich „Anilin" und Ammoniumverbindung.

Die wäßrigen Lösungen des C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorids reagieren neutral. Im Gegensatz zur (heißen) Lösung des (sauer reagierenden) C-Oxy-diphenyl-tetrazoliumchlorids[5]), die beim Abkühlen auf Zusatz von Kaliumacetat das „Betain" abscheidet, bleibt die Lösung des Aminosalzes unter gleichen Umständen unverändert.

Mit Silberoxyd läßt sich eine wäßrige, stark alkalisch reagierende Lösung des freien Ammoniumhydroxyds herstellen. Versuche zur Isolierung der Base scheiterten an ihrer Zersetzlichkeit[6]); beim Eindampfen der wäßrigen Lösung scheint Amino-formazyl zu entstehen (Selbstreduktion), was wiederum der Reduktion des „Betains" zu Formazylcarbinol entsprechen würde.[7])

Das Amino-diphenyl-tetrazolium-hydroxyd vereinigt sich mit Säuren zu gut krystallisierenden Salzen, von denen manche

---

[1]) Ebenda S. 72. [2]) Siehe Padova, Diss. 46, 98.

[3]) Siehe oben S. 262 die Gleichungen I, II, II_1, III.

[4]) Diese Tatsache ist eine Stütze für die S. 262 ausgesprochene Annahme, daß bei der Oxydation des Nitroformazyls als Zwischenglied Diphenyl-C-oxytetrazoliumhydroxyd auftritt.

[5]) Siehe S. 263, 282.

[6]) Ähnliche Erfahrungen machte v. Pechmann bei seinen Tetrazoliumbasen.

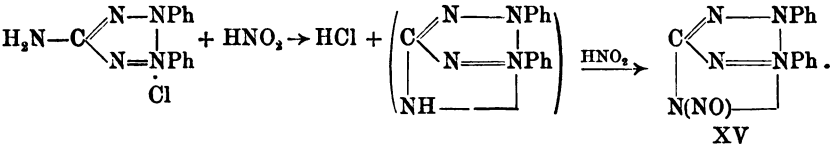
[7]) Siehe S. 264.

Digitized by Google

in Form charakteristischer Niederschläge ausfallen. Chloroplatinsäure und Sublimat bilden schwer lösliche Komplexsalze. Kaliumbichromat erzeugt in der wäßrigen Lösung des Chlorids Chromate: bei Abwesenheit von Salzsäure das Bichromat der einsäurigen Base, bei Gegenwart von Salzsäure das Bichromat—Chlorhydrat der zweisäurigen Base.

Wie andere Tetrazoliumsalze wird auch das Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid zu derjenigen Formazylverbindung reduziert, aus der es durch Amylnitrit erzeugt wird, d. h. zu Aminoformazyl.

Salpetrige Säure führt das Chlorid in eine orangegelbe Verbindung, Nitrosimino-diphenyl-tetrazolium-betain, über, deren Entstehung wir durch die Gleichung[1]) ausdrücken:



XV

Das Chlorid des Nitrosimins wird durch Wasser stark hydrolysiert und löst sich in verdünnter Salzsäure farblos auf. Sublimat, Kaliumpermanganat, Bichromat erzeugen in der salzsauren Lösung Fällungen. Silbernitrat und Goldchlorid bilden Doppelsalze.[2]) Das (Nitroso-)Imino-betain zeigt Liebermanns Reaktion in typischer Weise. Kochende, 2n·Salzsäure zerlegt es leicht in seine Generatoren: salpetrige Säure und Diphenyl-amino-tetrazoliumchlorid. Beim Umkrystallisieren des ziemlich reinen Rohprodukts aus kochendem Alkohol fand sich in der Mutterlauge eine zweite Verbindung, um so reichlicher, je länger der Alkohol einwirkte. Es zeigte sich, daß das reine Nitroso-imin durch diesen (und ebenso durch Wasser) umgelagert wird. Im Gegensatz zum Nitroso-imin ist das Isomere recht beständig. Liebermanns Reaktion zeigt es nicht in typischer Weise. Es ist weder basisch noch sauer, wird durch kochende (selbst konzentrierte) Salzsäure nicht merkbar zersetzt und krystallisiert aus siedender starker Salpetersäure unverändert aus. Durch Salzsäure wird

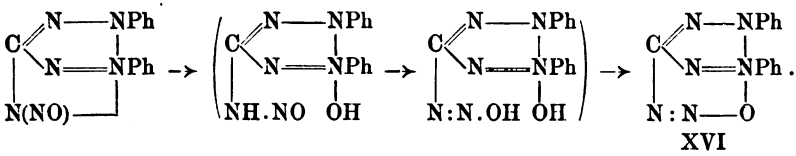
[1]) Das in der folgenden Gleichung in Klammern gesetzte Iminodiphenyl-tetrazolium-betain selbst wurde nicht als solches isoliert.

[2]) Die Analyse des Goldsalzes stimmt etwas mangelhaft und sollte wiederholt werden, vgl. S. 304.

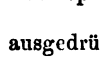
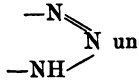
Digitized by Google

es auch in C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid übergeführt, aber erst bei einigem Erhitzen mit konz. Säure bei höherer Temperatur.

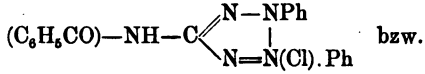
Wie die Umlagerung des Nitroso-imins erfolgt, können wir nicht sagen. Vielleicht schließen sich folgende Gleichungen den tatsächlichen Vorgängen einigermaßen an:



XVI

P. Griess hat, unter dem Einfluß der seinerzeit herrschenden Ansichten Kekulés über die Struktur der Diazosalze (Ar—N=NAn), die aus salpetriger Säure und Aminophenolen entstehenden Verbindungen durch das Symbol  ausgedrückt und demgemäß als „Diazophenole" bezeichnet — eine Auffassung, die inzwischen zugunsten des „Chinondiazid"-Symbols aufgegeben ist. Vielleicht liegt, wie es das letzte Glied obiger Formelreihe erkennen läßt, in der vorläufig als Iso-C-(nitroso-)imino-diphenyl-tetrazolium-betain bezeichneten Substanz ein Vertreter der „Diazophenolklasse" vor.[1]) In bezug auf Beständigkeit und chemische Indifferenz ist sie den nach unserer Vermutung gleichartig konstituierten Diazoimiden  und Diazosulfiden an die Seite zu stellen.

Die *Benzoylierung* des C-Amino-diphenyl-tetrazolium-hydroxyds (Chlorids + Natronlauge) ergibt an Stelle des erwarteten Benzoylderivats dessen (gelbes) Anhydrid $C_{20}H_{15}N_5O$. Die basischen Eigenschaften des Ammoniumhydroxyds sind in diesem recht beständigen Abkömmling stark abgeschwächt, aber nicht erloschen. Sein farbloses Chlorhydrat von der Formel

 bzw. $C_{20}H_{15}N_5O$, HCl

löst sich mit schwach saurer Reaktion in Wasser und scheidet auf Zusatz von Alkalien oder Acetat wieder das gelbe Anhydrid ab. Dieses ist eine einsäurige Base, von der das Chloroplatinat, Bichromat und Permanganat dargestellt wurden. —

[1]) J. pr. **105**, 256 (1923); siehe auch B. **28**, 837, Note 3 (1895); **53**, 2316, Note 5 (1920); siehe auch **48**, 1354 (1915).

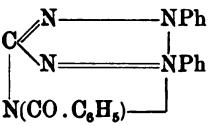
Digitized by Google

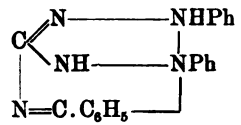
Im Gegensatz zum Stammkörper, dem C-Amino-diphenyl-tetrazolium-hydroxyd, verbindet sich das Bichromat nicht mit Salzsäure — ein Zeichen der durch die Benzoylierung herabgesetzten Basicität, deren Sitz (im genannten Ammoniumhydroxyd) offenbar in erster Linie der Atomkomplex =N(OH).Ph ist. (Aminoformazyl ist eine sehr schwache Base, siehe oben.)

Wir fassen das Anhydrid $C_{20}H_{15}N_5O$ gemäß Formel XVII als *Benzoyl-C-imino-diphenyl-tetrazolium-betain* auf, indem wir es dem zuvor beschriebenen Nitroso-imino-diphenyl-tetrazolium-betain an die Seite stellen.[1]) Beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr wird das benzoylierte Betain zu Benzoësäure und C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid verseift.

Daß carboxy- und carboxyäthylhaltige Diphenyl-tetrazoliumbasen leicht in Betaine übergehen, ist bekannt.[2])

Bei der Reduktion des Benzoyl-imino-diphenyl-tetrazoliumbetains entsteht unerwarteterweise nicht das Dihydrür des Benzoyl-formazylamins $C_{20}H_{19}N_5O$, sondern eine sehr schwach basische, farblose, gegen (verdünnte) Salzsäure und Natronlauge recht beständige Verbindung von der Formel $C_{20}H_{17}N_5$, also ein Anhydrid des Dihydrürs. Zur sicheren Beurteilung des Reduktionsvorgangs fehlt es an der zureichenden, experimentellen Unterlage. Die Formel XVIII für das Dihydroprodukt sei daher mit größtem Vorbehalt wiedergegeben.

XVII 

XVIII 

Die Reduktion ist vermutlich mit einem Ringschluß verknüpft, da sich $C_{20}H_{17}N_5$ durch Oxydationsmittel anscheinend nicht in (Benzoyl)-imino-diphenyl-tetrazolium-betain zurückverwandeln läßt.[3])

---

[1]) Der Ausdruck „Betain" und „Imino-betain" ist etwas unkorrekt und in übertragenem Sinn zu verstehen.

[2]) B. 44, 3746 (1913).

[3]) Im Anschluß an die bisher besprochenen Versuche hat Ernest Ormerod im hiesigen und dann im Londoner Laboratorium weitere ausgeführt über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Nitroformazyl und alkoholisches Kali (vgl. seine Diss. S. 21—24 und 98—119). Über die Ergebnisse hat er bereits 1906 in den P. Ch. S. (S. 206) berichtet.

Digitized by Google.

Versuche.

C-Nitroformazyl. (I)

Darstellung: Die alte[1]) Methode ist durch Verwendung der doppelten Menge Diazoniumchlorid und Natronlauge inzwischen vervollkommnet. Der heutigen — besonders bezüglich der Reihenfolge und Geschwindigkeit der einzelnen Operationen möglichst genau zu befolgenden — Vorschrift liegt die Voraussetzung zugrunde, daß sich die Bildung des Nitroformazyls in der früher[2]) formulierten[3]) Weise vollzieht.[4])

[1]) Bamberger, Schmidt u. Levinstein, B. **33**, 2059 (1900).

[2]) Ebenda 2044—2046, siehe auch Bamberger u. Schmidt, B. **34**, 574—576 (1901); Diss. von Padova S. 13—23 und 51—57.

[3]) Ich (E. B.) vertrete seit Jahrzehnten die Auffassung, daß „Diazokupplungen" im allgemeinen auf der Addition von $(Ar.N_2) + (HO)$ an „mehrfach gebundene" Atome beruhen und habe diese Ansicht auch bei bestimmtem Anlaß in den „Berichten" zum Ausdruck gebracht [**32**, 1547 (1899); **33**, 2045—2047 (1900); **53**, 2314, Note 2 (1920)]. Wie ich nach Niederschrift dieser Abhandlung erfahre, vertritt Kurt H. Meyer den gleichen Standpunkt in bezug auf den „Kupplungsprozeß" und hat ihn durch eine Reihe theoretisch und experimentell gleich wertvoller Mitteilungen gestützt. Die Beschreibung des Übergangs von Nitroformazyl in Phenylformazyl [B. **27**, 158 (1894)] ist durch folgende Gleichung zu ergänzen:

$$C:(N_2HPh).(N_2Ph)—NO_2 \longrightarrow C:(N_2Ph)_2=N(:O)(OH)$$

$$\xrightarrow[OH]{Ph.N_2} C:(N_2Ph)_2—N(:O)(OH)_2 \rightarrow C:(N_2HPh).(N_2Ph).Ph + N_2 + HNO_2.$$

Die [B. **33**, 2046, 2047 (1900)] für Nitroformazyl, Phenylformazyl (und eventuell Phenylazoformazyl, a. a. O. 2047, Note 2) benützten Bildungsgleichungen gelten prinzipiell auch für die übrigen Formazylverbindungen. Als Beispiel sei die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther gewählt:

Acetessigäther [Bamberger u. Wheelright, B. **25**, 3202; Bamberger, Ebenda 3549, 3553; s. auch 3539 (1892)].

$$CH_3.C(OH=CH.COOX \xrightarrow{\text{Diazobenzol}} CH_3.C(OH)_2—CH(N_2Ph).COOX$$

Acetessigäther

$$CH_3.CO.C:(N.NHPh).COOX$$

„Benzol-azo-acetessigäther"

$$\longrightarrow CH_3.C(OH)=C(N_2Ph).COOX$$

$$\xrightarrow{\text{Diazobenzol}} CH_3.C(OH)_2—C:(N_2Ph)_2.COOX$$

$$CH_3.COOH + C.(N_2Ph):(N.NHPh).COOX.$$

Formazyl-carbonsäureäther

Ich habe das auch von anderen längst benutzte Additionsprinzip erst kürzlich [B. **53**, 2313 (1920); **27**, 2594 (1894); s. auch **30**, 366, Note 2 (1897)] wieder bei „negativ" substituierten Nitrosaminen (Nitrosoacetanilid, Nitrosomethylurethan) angewendet. E. Bamberger.

[4]) Herr Levinstein glaubt (Diss. S. 68, Note 2), daß in dem (gleich zu besprechenden) Rohprodukt „A" neben Nitroformazyl wenig eines Iso-

Digitized by Google

a) Diazoniumlösung: 74,4 g Ph.NH_2 (frisch destilliert), 200 ccm konz. HCl, 400 ccm H_2O, 60 g reines $NaNO_2$ in 120 g H_2O. Zum Schluß Abwesenheit von HNO_2 feststellen, damit sich Nitroformazyl nicht später in harziger Form abscheidet.

b) Nitromethanlösung: Man gibt zur kalten Lösung von 16 g NaOH in 60 g H_2O + 180 ccm Alkohol (96 Proc.) 24,4 g Nitromethan. Krystallbrei. Nach Zusatz von 1,5 Liter Eiswasser klare und *farblose* Lösung. Abkühlung auf $-5°$.

c) Sofort darauf wird das inzwischen auf $-12°$ gebrachte a) mit sehr kalter Lauge (45 g NaOH, 550 g H_2O) unter kräftigem Turbinieren so neutralisiert, daß die Temperatur nie $-6°$ übersteigt. Besser, die Lösung schwach sauer lassen, als den Neutralisationspunkt (plötzlicher Umschlag der Farbe in dunkles Braunrot) überschreiten. Will man sicher sein, daß das Nitroformazyl harzfrei herauskommt, so sorge man, daß sich zum Schluß wenig Diazoaminobenzol abscheidet, das bei den folgenden Operationen wieder entfernt wird.

d) Gleich darauf gibt man nochmals kalte Lauge (16 g NaOH, 200 g H_2O) zu b), kühlt auf $-4°$ ab und läßt (Eiszusatz) tropfenweis, später in dünnem Strahl unter starkem Rühren die alkalische Nitromethan- in die Diazotatlösung (von $-5°$) einlaufen. Möglichst rasches Arbeiten, um der Abscheidung von Eis vorzubeugen. Halbstündiges Stehen bei 0°. Der scharf abgesaugte und durch Waschen mit gekühltem H_2O *diazoniumfrei* gemachte, *noch etwas feuchte* Niederschlag „A" wird ohne Verzug folgendermaßen verarbeitet:

Je ein Drittel (37 g, die lufttrocken 28,3 g wiegen würden) wird mit 50 ccm Eisessig und 40 g H_2O ungeachtet der Gasentwicklung allmählich unter beständigem Rühren auf 40° erwärmt und dann langsam abgekühlt, wodurch das in „A" enthaltene Nitro-formaldehyd phenylhydrazon[1]) (wenig) ebenfalls in Nitroformazyl übergeführt wird; nicht zu lange erwärmen, um teilweise Oxydation des letzteren in das „Betain" (s. unten) zu vermeiden. Die ganz erkaltete Lösung wird filtriert und die Krystalle mit verdünnter Essigsäure, dann — bis zur Neutralität — mit H_2O ausgewaschen. Ausbeute und Schmelzpunkt, bei verschiedenen Versuchen wechselnd, 65—75 g Trockensubstanz; Schmelzp. 133—142°. Je 35 g dieses Präparats „B" werden fein gepulvert mit je 300 ccm kochendem Alkohol einige Zeit digeriert und die siedende Lösung von dem mit heißem Alkohol nachzuwaschenden Rückstand abfiltriert. Ausbeute an fast reinem Nitroformazyl vom Schmelzp. 152—160° 47—52 g aus 24,4 g Nitromethan. Zum Umkrystallisieren größerer Mengen von „B" empfiehlt sich kochender Amyl-

---

meren der von Bamberger u. Schmidt [B. 34, 574, 2001 (1901)] beschriebenen α- und β-Nitro-formaldehyd-phenylhydrazone enthalten ist, das er mit Vorbehalt als Phenyl-azo-methylen-nitronsäure Ph.NH—N=C=NOOH oder Ph.N=N—CH=NOOH anspricht — eine Säure, deren Isolierung Bamberger u. Schmidt (a. a. O. 576) vergeblich anstrebten. Uns scheinen die experimentellen Unterlagen für diese Annahme sehr dürftig.

[1]) Bamberger u. Schmidt, B. 34, 588 (1901).

Digitized by Google

alkohol. Das frisch abgesaugte „A" kann auch durch Auskochen mit 1200 ccm Alkohol direkt in fast reines Nitroformazyl (55 g; Schmelzp. 156°) umgewandelt werden; die aus dem erkalteten Filtrat ausgeschiedenen Krystalle liefern bei der Behandlung mit warmem Eisessig und nachfolgender Extraktion mit heißem Alkohol noch mehr.

Den früheren Angaben[1]) ist hinzuzufügen, daß die verfilzten Nadeln sich nur äußerst langsam, das durch rasche Abkühlung und Schütteln erzeugte feine Krystallpulver sich sehr viel rascher in Ätzlauge löst. Um das Präparat in alkalische Lösung zu bringen, löse man es in möglichst wenig Aceton und füge dann verdünnte Lauge hinzu. Konz. Natron- oder Kalilauge fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze in metallisch glänzenden, dunkelfarbigen Kryställchen. Beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung scheidet sich das Chlorhydrat bald in violetten Schuppen aus, die schon beim Abfiltrieren durch die Luftfeuchtigkeit hydrolysiert werden, so daß der Rückstand aus Nitroformazyl (Schmelzp. 157°) besteht.

Oxydation des Nitroformazyls.

C-Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain.[2]) (III)

Nitroformazyl und Eisessig.[3]) Man trägt auf einmal 10 g in 100 ccm warmen Eisessig ein und kocht (Entwicklung „salpetiger" Gase, nach der Luftverdrängung NO) erst $^3/_4$ Stunden ohne, dann die gleiche Zeit im Luftstrom. Die gelbrote, ursprünglich tiefrote Lösung[4]) wird nach der Verdünnung mit H_2O größtenteils abdestilliert (das zur Trockne gebrachte Destillat löst sich zur Hauptsache in Lauge und riecht nach Phenol und Diphenyl), von viel Harz filtriert, bei 100° ganz eingedampft (zimtähnlicher Geruch) und der Rückstand aus kochendem H_2O (nochmalige Filtration von Harz) umkrystallisiert. Man erhält Drusen von reinem, nur schwach gefärbtem „Betain", das nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther glänzend weiße Nadeln bildet; aus den beiden eingedampften Mutterlaugen gewinnt man bei gleicher Behandlungsweise noch mehr. Die Reaktion hat ihre „Launen"[5]): bisweilen war sie

---

[1]) B. 27, 157 (1894).

[2]) Vorläufige Mitt., B. 44, 3743 (1901).

[3]) Vgl. Diss. von K. Blaskopf, Zürich (gedruckt in Wien), 1895 und die Noten 2—5, S. 260, sowie B. 44, 3744 u. folg. (1901).

[4]) Ganz wenig gelbe, rauchende HNO_3 bewirkt, auch ohne Erwärmen bald Umschlag von Rot in Gelb.

[5]) Katalytischer Einfluß der rauchenden HNO_2-haltigen HNO_3, siehe oben (?). Vgl. die Erfahrungen von Behrend u. König beim Nitroso-β-benzylhydroxylamin und Eisessig [A. 263, 221 (1891)].

Digitized by Google

nach 15 Minuten zur Hauptsache beendet, in andern Fällen krystallisierte beim Erkalten noch nach 3stündigem Kochen Nitroformazyl aus. Dieser Übelstand läßt sich durch Zusatz von Amylnitrit vermeiden. Aus der Lösung von 20 g Nitroformazyl, 150 ccm Aceton, 15 g Amylnitrit und 15 g Eisessig fallen nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen auf kochendem Wasserbad beim Abkühlen 7,5 g fast reines „Betain" aus (Knallp. 179° nach dem Waschen mit Äther); destilliert man aus dem mit noch 5 g Amylnitrit und 5 g Eisessig versetzten Filtrat nach $^1/_2$ stündigem Kochen 100 ccm Aceton ab, so krystallisieren auf Zusatz von Äther weitere 6,5 g (etwas gelblich; Knallp. 176°). Einleiten von HCl-Gas in das Filtrat bringt noch 2,4 g Betain-Chlorhydrat (nach dem Waschen mit Äther) als braunes Krystallpulver zur Abscheidung, das durch Zerlegung mit Acetat 1,7 bis 1,8 g Betain vom Knallp. 171° liefert. Gesamtausbeute etwa 15,8 g. Zum Umlösen eignet sich siedender, 75-proc. Alkohol oder Wasser; man füge nur wenig Tierkohle hinzu, da sie adsorbierend wirkt.[1])

Das „Betain"[2]) erscheint aus erkaltendem H_2O in atlasglänzenden, sägezahnartig geränderten Blättchen oder auch Nadeln.

K_4FeCy_6 erzeugt in der angesäuerten Lösung[3]) eine weiße Fällung. Das *Perchlorat* verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (Diphenylgeruch), im Glührörchen mäßig stark bei 194° (etwas vorher sinternd und dunkelnd); 5 mg explodierten mit pistolenschußartigem Knall. Das *Chlorid* fällt aus absolut alkoholischer Lösung beim Einleiten von HCl teilweis, auf Zusatz von Äther völlig aus — so feinkörnig, daß das Gefäß vor dem Filtrieren kurze Zeit in warmes H_2O gestellt werden muß. Schmelzp. 193°, kurz vorher Sintern. Schwer löslich in rauchender HCl.

$C_{18}H_{11}N_4OCl$ Ber. Cl 12,93 Gef. Cl 13,01.[4])

Das *Jodid* fällt in gelben Kryställchen aus; beim Erhitzen farblose Lösung, beim Abkühlen wieder gelbe Krystalle. (Hydrolyse wie beim Chlorid — hier schön sichtbar wie bei AsJ_3.[5])

Pikrat. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 169° (Vorbad 160°; Aufschäumen). Fällt auch aus wäßriger, übersättigter Betainlösung

[1]) Ormerod, Diss. S. 49.

[2]) Über die Identitätsfrage, siehe S. 263, Note 3—5 und S. 268, Note 1, 2.

[3]) Wir benutzten meist wäßrige, übersättigte Betainlösungen — auch für die anderen Salze.

[4]) Analyse des Betains selbst siehe vorläufige Mitt., B. 44, 3746 (1911).

[5]) E. Bamberger u. J. Philip, B. 14, 2643 (1881).

Digitized by Google

auf Zusatz konz., angesäuerter $Na_2Cr_2O_7$-Lösung aus; leicht löslich in heißem H_2O.

$(C_{13}H_{10}N_4O)_2$, $C_6H_2N_2O_7$

Ber. C 54,47	H 3,26	N 21,84
Gef. „ 54,3—54,2	„ 3,63—3,39	„ 22,28.

Chloroplatinat. Fällt als hell fleischfarbiges Pulver vom Schmelzpunkt 196° (Vorbad 150°, Aufschäumen) mit wäßrig-salzsaurer bzw. alkoholischer Chloroplatinsäure aus; in letzterem Fall zweckmäßig Zugabe von Äther. Da es beim Erhitzen verpufft, wird es zur Analyse durch mehrmaliges Eindampfen mit Ammonsulfid zersetzt und der Rückstand geglüht.

$(C_{13}H_{11}N_4O)_2$, $PtCl_6$ Ber. Pt 21,97 Gef. Pt 21,87.

Das *Mercurisalz* fällt aus 2 n-HCl-Lösung des „Betains" mit $HgCl_2$ als weißes Krystallpulver und schmilzt nach dem Umlösen aus verdünnter HCl bei 209,5° (Vorbad 190°). Weiße Nadeln.

$(C_{13}H_{11}N_4O)_2HgCl_4$ Ber. Hg 24,39 Gef. Hg 24,85.

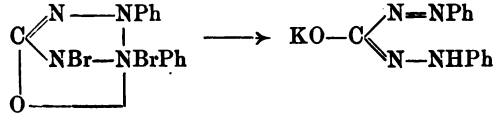
Das *Dibromid* von Cazeneuve[1])

$$\left(\text{„CO}\begin{matrix}\text{NBr—NBrPh"}\\ \text{N=NPh}\end{matrix}\right)$$

und seine Reduktion zum Salz des Diphenyl-carbazons

$$\left(\text{„CO}\begin{matrix}\text{NH—NKPh"}\\ \text{N=NPh}\end{matrix}\right)$$

formulieren wir — zum Unterschied vom Entdecker dieser Reaktion:



Kochende, sehr verdünnte, wäßrige Natronlauge zersetzt das „Betain" unter Bildung von Benzol, Anilin, Diphenyl und anderm.[2])

Nebenprodukt[3]) bei Darstellung des „Betains" aus Nitroformazyl, Eisessig und konz. H_2SO_4.

10 g Nitroformazyl, 100 ccm Eisessig und 22 ccm H_2SO_4 werden bis zum Umschlag der Farbe von Violett in Braun (6 Minuten) gekocht, nach dem Erkalten in 200 g H_2O ge-

[1]) Bl. [3] **25**, 375 (1901).
[2]) Padova, Diss., S. 109, Ormerod, S. 50.
[3]) Diss. von O. Schmidt, S. 133 (1898).

Digitized by Google

gossen und die vom Harz filtrierte Lösung nach Zusatz von viel NaCl oft mit $CHCl_3$ ausgezogen. (Die H_2O-Schicht enthält Anilin und das durch Ausfällen der $CHCl_3$-Lösung mit Äther rein erhältliche „Betain".) Der getrocknete Extraktrückstand bildet, aus Ligroin umgelöst, gelblich weiße, glänzende Nadeln. Schmelzp. 85—85,5°. In Benzol und besonders $CHCl_3$ farblos löslich.

$C_7H_5N_3O_2$ (Nitroindazol)	Ber. C 51,52	H 3,1	N 25,79
	Gef. „ 51,79	„ 3,4	„ 25,83.

Bei der Reduktion mit Eisessig und Blattzinn war die Bildung von Amino-indazol nicht nachweisbar.[1])

Reduktion des „Betains": Diphenylcarbazid, Diphenylcarbazon.[2])

Die (übersättigte) Betainlösung färbt sich mit wenig Zinkstaub nach kurzem Kochen schwach violettrot; an der Wandung oft Abscheidung violettroter Flocken — in dem Maß, als die Lösung heller wird (Zinksalz des Diphenylcarbazons?). Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt bei Gegenwart von Lauge nach kurzem Schütteln intensives Rot auf, das beim Ansäuern einen violetten Ton annimmt; nach kurzer Zeit völlige Entfärbung. Ähnliche Erscheinungen ruft Dewarda's Legierung hervor. Wäßriges Ammonsulfid und wenig NH_3 erzeugen beim Erwärmen sogleich, in der Kälte allmählich eine beim Stehen zunehmende Rötung, die durch einen Überschuß des Reduktionsmittels zum Verschwinden gebracht wird.

Diphenylcarbazid (IV). Wir lösten 10 g „Betain" in 300 ccm heißem Alkohol (96 Proc.) und leiteten in die rasch abgekühlte Flüssigkeit erst NH_3-Gas bis zur Sättigung (Temperatur dauernd unter 30°), dann getrockneten H_2S ein, der bald einen Umschlag der vorher kirschroten Farbe in Dunkelrot und allmähliche Auflösung der in der roten Lösung ausgeschiedenen weißen Krystalle bewirkte. Nach 36stündigem Stehen wurde die zum Schluß bräunlichgelbe Lösung von einem Teil des Alkohols

[1]) E. Bamberger, B. 55, 3374 (1922).

[2]) Wir geben im folgenden nur solche Beobachtungen an, welche sich nicht bereits in den Mitteilungen unserer Vorgänger finden, vgl. S. 263, Note 3, 4, 5.

Digitized by Google

befreit, vom Schwefel filtriert und bis auf etwa 50 ccm eingeengt. Beim Abkühlen glänzend weiße Nadeln (8,2 g nach dem Waschen mit Äther; Schmelzp. 167°; aus den Mutterlaugen 2,1 g vom Schmelzp. 157° und 0,3 g vom Schmelzp. 150°). Das Krystallalkohol enthaltende Rohprodukt wurde aus Alkohol (oder Wasser) und dann aus Benzol umgelöst. Schmelzp. 171° (Vorbad 150°).

$C_{13}H_{14}N_4O$	Ber. C 64,46	H 5,78	N 23,14
	Gef. „ 64,24	„ 6,08	„ 23,32.

Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 90°: 15,6 Proc. Ber. für 1 Mol. Alkohol 15,97 Proc.

Identisch mit einem nach Hellers und nach Cazeneuve-Moreaus Methode dargestellten Präparat.[1]) Die Rötung bei Berührung mit lufthaltiger Lauge scheint nach einem Mikroversuch auf der Bildung von etwas Diphenylcarbazon zu beruhen. In Ätzlaugen und in HCl ist es nicht löslicher als in H_2O. $HClO_4$ erzeugt in seiner Lösung keine Fällung. Die intensiven Fällungen bzw. Färbungen, die durch $HgCl_2$, $CuSO_4$ usw. in der gesättigten Lösung erzeugt werden[2]), dürften auf Entstehung kleiner Mengen des Carbazons beruhen.

Dinitrosamin (V). Manläßt zu der auf unter 0° abgekühlten Lösung von 0,4 g Carbazid in 8 ccm Aceton und 2,5 ccm 2 n-H_2SO_4 die eiskalte Lösung von 0,26 g $NaNO_2$ in 4 g H_2O tropfen, saugt die atlasglänzenden, fast farblosen Blättchen nach Zusatz von 4 g H_2O ab, wäscht mit verdünntem Aceton, dann mit Eiswasser und analysiert[3]) die rasch auf Ton abgepreßten Krystalle, sobald sie im Vacuum gewichtskonstant sind. Beim Umkrystallisieren tritt leicht Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt von 95° (Vorbad 85°; Aufschäumen, vorher Sintern; Farbenänderung: Gelb, Bräunlich, Rot) blieb der gleiche, als eine Probe schnell in Aceton gelöst und durch Anspritzen mit Eiswasser wieder abgeschieden wurde. Die aus der Mutterlauge isolierten Krystalle enthalten bereits — den Reaktionen zufolge — „Betain" (s. unten).

$CO[NH.N(NO)Ph]_2$	Ber. C 52,0	H 4,0	N 28,0
	Gef. „ 52,15	„ 4,29	„ 27,4—27,62.

[1]) Siehe S. 263, Note 3, 4. Wir erhielten noch mehr als C. u. M. und ein direkt fast reines Präparat (aus 25 g Diphenylcarbonat und 25,5 g Carbazid), als wir länger (2 Stunden) erhitzten. Die Angabe des Schmelzpunkts von Skinner u. Ruhemann (151°) beruht, wie mir Herr R. mitteilte, auf einem Druckfehler und sei durch 161° zu ersetzen. Heller gibt 164° an. Das reine Präparat schmilzt (in Übereinstimmung mit den Angaben von C. u. M.) bei 171°.

[2]) Cazeneuve. Siehe Ormerod, Diss., S. 88, 94.

[3]) Von Ormerod in London 1906 ausgeführt.

Digitized by Google

Das Nitrosamin ist so unbeständig, daß es sehr bald Liebermanns Reaktion[1]) nicht mehr wie zuerst in (fast) typischer Weise zeigt. In Aceton und heißem Alkohol sehr leicht, schwer in Äther und Chloroform löslich. Reaktionen der alkoholischen Lösung: alkoholisches Cupriacetat dunkles Rot, dann schwach violetter, beim Stehen sich schwärzender Niederschlag. Alkoholisches $HgCl_2$ violettblaue, sehr unbeständige Fällung. $AgNO_3$ zuerst violette Lösung, dann rasch grauschwarzer Niederschlag. Verdünnte NaOH löst mit roter, nach und nach heller und brauner werdender Farbe; bald deutlicher Geruch nach Phenylazid. Destilliert man die alkalische Lösung (von 0,4 g) unter stetiger Erneuerung des H_2O, so geht Phenylazid (Schmelzpunkt des Nitrierungsprodukts 70—71°), später auch Azobenzol über (rote Farbe; typischer Geruch beim Erwärmen mit H_2O).

$$CO\begin{matrix}NH—N(NO)Ph\\NH—N(NO)Ph\end{matrix} = 2\,(Ph.N_3) + CO_2 + H_2O\,.$$

Auch Nitroso-phenylsemicarbazid wird durch Lauge unter Bildung von Phenylazid (Reagenzglasversuch) und anscheinend auch Azobenzol zersetzt. Gerade wie dieses Nitrosamin nach Widman[2]) äußerst leicht in Phenyl-azo-carbonamid, so geht das unsrige überraschend leicht in Tetrazoliumbetain über:

1. 0,5 g entwickelten beim Erhitzen mit 4 ccm Eisessig nitrose Gase. Aus der bis auf 1 ccm abdestillierten Lösung fiel auf Zusatz von Äther „Betain" aus (Knallpunkt nach der Reinigung 179°; etwa 0,3 g).

2. 0,19 g in 2 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm Äther versetzt. Nach 2 Stunden Ausscheidung von 0,11 g reinem „Betain".

3. Eine kleine Probe von reinem Dinitrosamin war nach 7 Jahren braun und harzig und hinterließ bei der Extraktion mit kochendem H_2O fast nur klebriges Harz. Das Filtrat zeigte die das „Betain" kennzeichnenden Fällungen mit Bromwasser, KJ_3, $HClO_4$ usw. Verdunstungsrückstand: schwach gefärbte Krystalle, nach der Behandlung mit Alkohol-Äther bei 169° verpuffend. Offenbar (nicht ganz reines) „Betain".

Diphenylcarbazid und *Benzoylchlorid.* Die Lösung von 2,4 g Carbazid in 7 g Chlorid wird in ein 80° heißes Bad getaucht (baldige Abscheidung eines weißen Krystallpulvers) und langsam auf 140° erhitzt. Man hält die Temperatur 15 Minuten konstant, läßt nach dem Abkühlen die Klumpen einige Zeit über Alkohol stehen und wäscht mit Äther. Der Rückstand [4 g; Schmelzp. 265,5—266,5° (Vorbad 255°). Schwaches Aufschäumen] ist reines Dibenzoyl-Diphenylcarbazon, durch direkten Vergleich (s. unten) identifiziert. Aus erkaltendem Nitrobenzol oder Pyridin Nädelchen. Schütteln mit Benzoylchlorid und Pyridin führt bei gewöhnlicher Temperatur zum gleichen Resultat (Reagenzglasversuch).

$C_{27}H_{20}N_4O_3$	Ber. C 72,29	H 4,49	N 12,49
	Gef. „ 72,32—72,54	„ 4,46—4,39	„ 12,6—12,73.

[1]) Das (nach dem Alkalisieren auftretende) Blau zeigt auch beim frischen Präparat einen violetten Stich, ebenso das nach E. Fischer dargestellte Strukturanalogon $CO\begin{matrix}NH_2\\NH—N(NO)Ph\end{matrix}$.

[2]) Siehe S. 265, Note 2.

Digitized by Google

Statt des (öfters mit Chlorbenzoylchlorid verunreinigten) Benzoylchlorids wurde auch Benzoesäureanhydrid benutzt und aus 8 g und 4 g Carbazid (bei 130°) 3,9 g der Dibenzoylverbindung erhalten. Die farblose Lösung in konz. H_2SO_4 wird allmählich kirschrot. Verdünnte NaOH, rascher alkoholische, löst beim Erwärmen mit roter Farbe.

Oxydation des Diphenylcarbazids zum C-Oxy-diphenyl-tetrazoliumbetain.

0,5 g Carbazid, 10 ccm Aceton, 1 g Amylnitrit und 1 ccm Eisessig werden nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad vom Aceton befreit und mit Äther versetzt. Das ausgeschiedene Krystallpulver (0,35 g) ist ziemlich reines, nach dem Umlösen aus 70-proc. Alkohol ganz reines „Betain". Nach Cazeneuves Methode[1]) erhielten wir aus 6 g Carbazid mit Silberacetat über 4 g reines Betain. Auch acetonisches $KMnO_4$ lieferte ein befriedigendes Ergebnis.

Diphenylcarbazon[2]) (Va)

bildet sich bei der Oxydation einer heißen, wäßrig-alkoholischen Lösung des Carbazids mit Luft. Hell orangegelbe Nädelchen vom Schmelzp. 158° (Vorbad 130°, Sintern gegen 150°, Rötung gegen 140°; nach dem Schmelzen Aufschäumen).

$C_{13}H_{12}N_4O$	Ber. C 65,0	H 5,0	N 23,33
	Gef. „ 64,74	„ 5,34	„ 23,40.

Empfehlenswerter ist die Behandlung mit H_2O_2:

7 g Carbazid, 20 ccm 33-proc. Perhydrol (Merck) und 20 ccm Eisessig werden 40 Stunden mit Glaskugeln auf der Maschine durchgeschüttelt, mit 70 g H_2O versetzt und filtriert. Der Rückstand (6 g) ist ziemlich reines, nach dem Umlösen aus kochendem Alkohol oder Benzol ganz reines Carbazon. Bei einem zweiten Versuch (5 g Carbazid, 14,5 g Perhydrol, 14,5 g Eisessig 100 Stunden geschüttelt) wurde aus dem Filtrat des Carbazons (2,98 g rein) beim fraktionierten Eindampfen aus den letzten Mutterlaugen „Betain" erhalten (rein nach dem Umlösen aus H_2O, dann heißem Alkohol). Aus 125 ccm „technischer", etwa 3-proc. H_2O_2-Lösung wurden nach 170 stündigem, ununterbrochenem Schütteln mit 5 g Carbazid und 37 ccm Eisessig nach Verdünnung mit viel H_2O 3,5 g Carbazon vom Schmelzpunkt 150° erhalten (nach einmaliger Krystallisation rein).

Seine Lösung in Alkohol und Aceton ist rot, in Wasser

[1]) Bl. (3) 25, 375 (1901) und vgl. oben S. 263, Note 3 und 268, Note 1.
[2]) Siehe S. 265, Note 4.

Digitized by Google

orange, in Äther dunkler orange — entsprechend der Löslichkeit in diesen Mitteln — diejenige in Eisessig, Chloroform und Benzoylchlorid, die schon in der Kälte viel aufnehmen, bläulichrot, fuchsinfarbig. NaOH löst es nicht eben rasch mit tiefroter Farbe — sofort, wenn man es durch Ansäuern der alkalischen Lösung in feine Verteilung bringt und dann Lauge zugibt; zweckmäßig stellt man alkalische Lösungen her, indem man die alkoholische oder acetonische Lösung mit Ätzlauge versetzt. Dieses an Nitroformazyl[1]) und an die Pseudosäuren erinnernde Verhalten — noch mehr die Farbenerscheinungen beim Ansäuern alkalischer Lösungen[2]) brachten uns auf die oben[2]) ausgesprochene Vermutung betreffend die Strukturbeziehungen zwischen dem Diphenylcarbazon und dem Formazylcarbinol (C-Oxyformazyl). Zu ihrer Prüfung wurden einige ergebnislose Versuche unternommen, die jedoch leider nicht fortgesetzt werden konnten. Wir müssen daher die Frage — ob Tautomerie oder Isomerie — offen lassen.

Die *Benzoylierung des Diphenylcarbazons* (0,2 g) mit Benzoylchlorid (1 g, eine Stunde bei 140°) ergibt das S. 286 beschriebene Dibenzoyl-diphenylcarbazon (VI). Auch hier kann man Pyridin (4 ccm auf 0,2 g Carbazon und 0,4 g Benzoylchlorid) bei gewöhnlicher Temperatur oder Benzoesäureanhydrid (4 g auf 2 g Carbazon, 1,5 Stunden bei 140°) verwenden.

Als 2 g Carbazon 1,5 Stunden mit kochender, verdünnter Essigsäure und Tierkohle in Berührung blieben, fanden sich sowohl Diphenylcarbazid als „Betain" vor — wenig, aber genügend, um beide zu isolieren und zu identifizieren. Da das anscheinend ganz reine, konstant schmelzende Carbazon aus Carbazid und H_2O_2 hergestellt war und daher vielleicht ein wenig dieser zwei Stoffe enthalten haben mag, darf *aus diesem Versuch* nicht auf (teilweise) korrelative Reduktion und Oxydation des Carbazons geschlossen werden.

Reduktion des Nitroformazyls.
(*Dihydro-formazylmercaptan, Formazylmercaptan, Diphenyl-tetrazolium-thiobetain.*[3])

Man leitet, ohne daß Erwärmung eintritt, in die Lösung von 10 g Nitroformazyl in 150 ccm absoluten, mit trocknem

---

[1]) Siehe S. 281.

[2]) Siehe S. 266, 267. Die betreffenden Versuche sind der Raumersparnis halber fortgelassen.

[3]) Die Untersuchung dieser Stoffe wurde mit meinem (früheren) Privatassistent Dr. O. Schmidt ausgeführt und von Herrn Herbert Levinstein fortgesetzt. Siehe die S. 260 zitierten Diss. beider Herren.

Digitized by Google

NH_3 bei 0° gesättigten Alkohol H_2S und saugt die aus der (im durchfallenden Licht grünen, im auffallenden roten, dichroitischen[1]) Lösung bald breiartig ausgeschiedenen Krystalle nach $^1/_4$ Stunde ab (8,5 g nach dem Waschen mit Alkohol, dann Äther; Schmelzp. 155°, Filtrat = F[2]). Die durch sofortiges und rasches Umlösen aus kochendem Aceton erhältlichen glänzenden Nädelchen schmelzen unter Zersetzung und Schwärzung bei 164 bis 165°, langsam erhitzt niedriger (z. B. bei 158°) und enthalten Krystallaceton (beim Erwärmen riechbar, Jodoformreaktion).

$C_{13}H_{14}N_4S + (CH_3)_2.CO$	Ber. C 60,76	H 6,33	N 17,72
	Gef. „ 60,56	„ 6,52	„ 17,59.

Das Aceton entweicht bei mehrmonatlichem Verweilen im Vakuum:

$C_{13}H_{14}N_4S$	Ber. C 60,47	H 5,42	N 27,71	S 12,40
	Gef. „ 60,52	„ 5,52	„ 27,90	„ 12,04.

Dihydro-formazylmercaptan (VIII). Die Identität von $C_{13}H_{14}N_4S$ mit E. Fischers „Diphenyl-sulfocarbazid" ergab sich bei direktem Vergleich; das nach seiner Methode dargestellte Präparat ist schwerer zu reinigen.

Zum Beweis der Abspaltung von NH_3, das sicher nachgewiesen wurde, leitete Dr. Schmidt[3]) H_2S in die Lösung von 1 g Nitroformazyl in 55 ccm n-NaOH + 10 H_2O und erhielt außer obigem Mercaptan sehr wenig dunkelrote, grün schimmernde, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe lösliche Nadeln[4]) (Schmelzp. 109—110°, konstant?), die durch kochendes Ligroin oder Äther unter Bildung von NH_3 zersetzt werden — außerdem Stoffe von noch weniger aufgeklärter Natur.

Dr. Padova schüttelte 0,6 g Nitroformazyl mit 40 ccm NaSH-Lösung (n-NaOH, gesättigt mit H_2S) und erhielt metallisch grün schimmernde, rote, in 2n-HCl und in mäßig konz. NaOH — in dieser mit violetter Farbe — lösliche Krystalle vom Schmelzp. 95° — vermutlich nicht ganz reines Formazylamin. Ferner (rein isoliertes) Formazylmercaptan. Sonstige Produkte wurden nicht untersucht.

Die farblosen Nadeln des Dihydro-mercaptans werden an der Luft — offenbar wegen Oxydation zum Mercaptan — bald grün; auch die Lösung in Aceton, das zum Unterschied von den meisten übrigen Mitteln schon bei 18° viel aufnimmt, färbt sich beim Erwärmen und unter ungenügendem Luftabschluß tiefgrün. Die farblose Acetonlösung wird auf Zusatz von 1 Tropfen verdünntem $FeCl_3$ braunrot. Konz. H_2SO_4 löst an-

---

[1]) Wie Formazylmercaptan, siehe unten.

[2]) Siehe S. 293, s. auch 292. [3]) Diss., S. 137, 138.

[4]) Ob nicht etwa unreines Formazylamin?

Digitized by Google

fangs mit hellvioletter, dann violetter, blauer und schließlich grünblauer Farbe. Zinn und HCl erzeugen unter Entwicklung von H_2S ein sehr bald verschwindendes Violett; in der entfärbten Lösung ist Anilin nachweisbar.

Das Dihydro-mercaptan (2,5 g) löst sich in luftfreier, alkoholisch-wäßriger NaOH (30 ccm) sofort auf und fällt beim Ansäuern unverändert aus (in wäßrigem Alkohol ist es fast unlöslich). Zur (theoretisch wichtigen) Feststellung der Acidität wurden 0,2 g in 6 ccm ausgekochtem Alkohol gelöst; am Boden des Erlenmeyerkolbens war ein Becherglas angeschmolzen. Ein Tropftrichter mit 0,6 ccm 2 n-NaOH und passend angebrachten Glashähnen ermöglichte den Zufluß der Lauge in einer H-Atmosphäre. Nach gründlicher Entlüftung brachte man die Lauge durch Umkippen mit dem Dihydro-mercaptan in Berührung. Es löste sich sogleich und vollständig mit ganz schwach gelblicher Farbe und fiel beim Zutropfen ausgekochter HCl in fast farblosen Flocken als solches wieder aus.

Formacyl-mercaptan (VII) scheidet sich beim Ansäuern der wäßrig-alkoholischen, alkalischen Lösung des vorigen bei Luftzutritt in violettschwarzen Flocken ab — aus 30 g (in 180 ccm Alkohol und 360 ccm 2 n-NaOH) bei nicht zu langem[2]) Durchleiten des Luftstroms 25 g vom Schmelzp. 163°. Löst sich nicht nur in Soda — sondern (wenig, aber merkbar) auch in KHCO-Lösung.

Aus konz. $CHCl_3$-Lösung erscheint[3]) es auf Zusatz von Gasolin in dunkelvioletten, fast schwarzen, stahlglänzenden Nadeln, die unter Vervielfachung des Volumens — in ein Bad von 170° getaucht — bei 178° schmelzen, langsam erhitzt niedriger, bei 169°.

$C_{13}H_{12}N_4S$	Ber. C 60,93	H 4,69	N 21,88	S 12,50	
	Gef. „ 61,16	„ 4,55	„ 22,09	„ 12,32	12,41.

Salze.[4]) Sowohl aus dem Mercaptan wie aus seinem Dihydrür darstellbar — in letzterem Falle „innere" Oxydation. Das gleiche gilt nach Cazeneuve für Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazid.

Cuprisalz. Aus Cupriacetat (in heißem Alkohol) und Mercaptan (in $CHCl_3$). Nach kurzem Stehen dunkelgrüne, verfilzte Nädelchen; auf

---

[1]) E. Fischers Diphenyl-sulfocarbazon, vgl. oben S. 271 und A. **190**, 120, 121 (1878).

[2]) Siehe S. 289, 292.

[3]) Beim Umkrystallisieren aus heißem Benzol teilweise Zersetzung.

[4]) Vgl. die S. 260 zitierte Diss. von Levinstein, S. 96—103.

Digitized by Google

Zusatz von Gasolin zur warmen $CHCl_3$-Lösung erscheint es in metallisch schimmernden, diamantglänzenden, grünschwarzen Nadeln vom Schmelzpunkt 191,5—192°. In organischen Mitteln mit Chamäleonfarbe löslich. Leicht in $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Äther und besonders Alkohol, nicht in H_2O löslich.

$C_{26}H_{22}N_8S_2Cu$ Ber. Cu 11,05 Gef. Cu 11,06.

Bleisalz. Dargestellt wie das vorige. Sofort rote, krystallinische Fällung. Unter dem Mikroskop verfilzte Nadeln. Schmelzp. 230° (Schwärzung), sehr vom Heiztempo abhängig. Zersetzungsp. 235°.

$C_{26}H_{22}N_8S_2Pb$ Ber. Pb 28,85 Gef. Pb 28,5.

Äquimolare[1]), kalte Lösungen von Dihydro-formazyl-mercaptan (in Aceton) und Bleiacetat (in Alkohol) scheiden nach längerem Stehen dasselbe Salz ab.

Ber. Pb 28,85 Gef. Pb 28,59.

Mercurisalz. Fällt ziemlich rasch beim Mischen heißer, eisessigsaurer Lösungen von HgO und Mercaptan aus. Zersetzt sich bei etwa 220°, wobei ein Teil sublimiert. Wird durch kalte verdünnte HCl so wenig wie das Bleisalz zerlegt. In H_2O und organischen Mitteln nicht oder sehr wenig löslich. Aus dem Filtrat erhält man durch abgestuftes Anspritzen mit H_2O (außer HgS) ununtersuchte Stoffe und schließlich auf Zusatz von NH_3 bis zur schwach sauren Reaktion grünlichbraune, metallisch glänzende, mikroskopische Prismen vom Schmelzp. 153—154°, die *vielleicht* (??) Glyoxalosotetrazon sind.[2]) Versuche zur Darstellung von Formazyldisulfid aus dem Bleisalz[3]) waren erfolglos.

Formazylmercaptan-dijodid. Krystallisiert bald, wenn zur $CHCl_3$-Lösung von 0,512 g Mercaptan diejenige von 0,52 g Jod hinzutropft; Umschlag der Farbe von Blaugrün in Violett. Rohprodukt 0,8 g inkl. der Mutterlaugenkrystalle) vom Schmelzp. 131°. Diamantglänzende, bräunlichgrüne Prismen vom Aussehen des Krystallvioletts; Schmelzp. 135° (nach dem Umlösen aus $CHCl_3$). Wegen der geringen Löslichkeit in $CHCl_3$ geeignet zum Nachweis des Mercaptans.

$C_{13}H_{12}N_4S, J_2$ Ber. J 49,8 Gef. J 49,6.

Löst sich mit Chamäleonfarbe in organischen Mitteln, besonders leicht in Aceton, reichlich auch in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig. Verliert Jod schon in Berührung mit kochendem H_2O Bei Zugabe wäßriger Natriumthiosulfatlösung zu seiner Lösung in Eisessig + Aceton scheidet sich das Mercaptan in berechneter Menge aus:

1. 0,0354 g, in wenig Aceton gelöst; dazu 4,09 ccm Thiosulfat (60 g im Liter). Anspritzen mit H_2O, Hinzufügen einiger Tropfen Eisessig, Filtration des Mercaptans (Schmelzp. 170°). Rücktitration des Jods (Stärke)

---

[1]) Auch sonst wurden stets solche verwendet.

[2]) v. Pechmann, B. 21, 2756 (1888); 30, 2461 (1897).

[3]) Und nach anderen Methoden vgl. die Diss. von Levinstein, S. 94 bis 96.

Digitized by Google

im Filtrat. 4,09 Thiosulfat = 8,22 $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Verbraucht 6,83 g. Demnach enthalten 0,0354 g Perjodid 0,0127 g Jod.

2. 0,0658 g enthielten 0,0327 g Jod.

$C_{13}H_{12}N_4S, J_2$ Ber. J 49,8 Gef. J 49,87—49,78.

Erwärmt man das Mercaptan mit alkoholisch-wäßrigem Ammonsulfid, so fällt auf Zusatz von H_2O das Dihydrür aus (Schmelzp. 164—165°).

Diphenyl-tetrazolium-thiobetain (IX).[1])

Beim Durchleiten von Luft durch die anfangs tiefrote Lösung des Dihydro-formazylmercaptans[2]) (5 g, 30 ccm Alkohol, 60 ccm 2 n-NaOH) färbt sie sich bald fast schwarz und setzt ein braunes Pulver ab (1 g, Schmelzp. 130—135°), das nach eintägiger Oxydation filtriert, durch Verreiben mit Äther vom Harz gesäubert und durch wiederholtes Lösen in warmem Aceton und Ausfällung mit Äther rein erhalten wird. Rote Nadeln, die bei 180,5° verpuffen. Entsteht auch bei einstündiger (nicht längerer) Luftoxydation des Mercaptans selbst (3 g) bei Gegenwart von 2 n-NaOH (5 ccm + 50 g H_2O) in einer Ausbeute von nur 0,1 g (rein). Letztere ist ungleich höher, wenn man Amylnitrit zur kochenden Lösung des Formazylmercaptans (3 g) in Äther (700 ccm) zutropfen läßt, beim ersten Anzeichen des Umschlags der grünen Farbe abkühlt und rasch von etwa ungelöstem Mercaptan filtriert. In wenigen Augenblicken ist die Farbe rot und nach 15 Minuten orangegelb. Es fallen in Äther fast unlösliche, gelbe Krystalle aus, noch mehr beim Einengen des Filtrats. Die erste Fraktion (40 Proc.) — goldgelbe, seideglänzende, verfilzte Nädelchen — ist nach einmaligem Umlösen aus Alkohol, der beim Erkalten scharlachrote Nadeln absetzt, rein. Gasolin scheidet aus der Acetonlösung blaßgelbe, seideglänzende, mikroskopische Nadeln ab; sie verpuffen wie die roten bei 180,5°. Der Detonationspunkt hängt stark vom Erhitzungstempo ab.

Analyse von Herrn Levinstein:

$C_{13}H_{10}N_4S$ Ber. S 12,50 Gef. S 12,56.

In Äther und Benzol sehr schwer, auch in Alkohol und Aceton nicht leicht löslich. Konz. H_2SO_4 löst mit blauer, auf Wasserzusatz rot werdender Farbe. Gegenüber Säuren und Alkalien indifferent.

---

[1]) Siehe S. 271 bei VIII und IX. [2]) Siehe S. 289, 290.

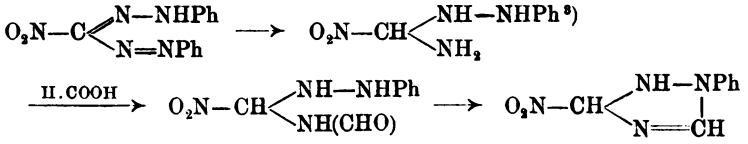
Digitized by Google

Nebenprodukt der Reduktion des Nitroformazyls mit Ammonsulfid.[1])

Das Filtrat „F" des Dihydro-formazylmercaptans[2]) enthält außer diesem Anilin und Schwefel, in sehr geringer Menge noch andere, zum Teil gut krystallisierte Stoffe, von denen nur einer in reinem Zustand isoliert wurde (0,8 g aus 50 g Nitroformazyl). Er erscheint aus erkaltendem Alkohol in gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 201° schmelzen.

$C_8H_8O_2N_4$	Ber. C 50,0	H 4,17	N 29,11
	Gef. „ 50,11	„ 4,81	„ 29,33.

Wird langsam, aber vollständig — wie eine Pseudosäure — von verdünnter NaOH (mit zitronengelber Farbe) aufgenommen und beim Ansäuern wieder abgeschieden. Gegen verdünnte Säuren anscheinend auch beim Kochen beständig. Zinkstaub und NH_4Cl reduzieren zu einer dampfflüchtigen, alkalisch reagierenden, nicht diazotierbaren Base, die als weißes Krystallpulver ausfällt (Zinkdoppelsalz?). Es ist nicht ausgeschlossen, daß Dihydro-1-phenyl-3-nitro-triazol vorliegt:



H.COOH könnte durch Zersetzung des Nitroformazyls erzeugt sein. Die experimentelle Grundlage des Erklärungsversuchs ist indes so unsicher, daß er nur mit größtem Vorbehalt ausgesprochen wird. Zu seiner Stütze darf an die Reduktion der Formazyle mit Ammonsulfid erinnert werden, die zu (mit Säureanhydriden zu Triazolen kondensierbaren) Amidrazonen führt.[4])

C-Aminoformazyl (*Formazylamin*) (X).

Man trägt die warme Lösung von 10 g Nitroformazyl in 100 ccm Aceton in 1 Liter 2 n-Lauge (80 g NaOH) unter Rühren ein (Temperatur nicht über 17°) und gibt zu der klaren, dunkelroten, fast undurchsichtigen Lösung 1 Liter 2n-NaSH (aus 1 Liter mit H_2S gesättigtem 2n-NaOH) und 30 ccm Lauge (aus 30 g NaOH + 100 g H_2O). Innerhalb 24 stündigen Stehens in verschlossener Flasche setzt sich Aminoformazyl in dunkelroten, glitzernden Nädelchen am Boden aus der zum Schluß hellroten, durchsichtigen Flüssigkeit ab. Man wäscht es („A") auf dem Filter mit kaltem Wasser, bis mit Nitroprussidnatrium kein NaHS mehr nachweisbar ist. Das Filtrat wird mit Äther ge-

[1]) Genaueres bei Levinstein, Diss., S. 76—82.
[2]) Siehe oben S. 289. [3]) Dihydrür des Nitro-amidrazons.
[4]) Bamberger und de Gruyter, B. **26**, 2387 (1893), s. auch S. 268.

Digitized by Google

schüttelt, der nur Harz aufnimmt, und die wäßrige Schicht mit 2n-H_2SO_4 angesäuert; unter Entwicklung starken Geruchs nach Methylmercaptan fällt Schwefel (Schmelzp. 112°) und Formazylmercaptan aus, die durch ganz kurze Behandlung mit verdünnter Natronlauge getrennt werden. Das durch Ansäuern der Lösung in schwarzen Flocken gefällte Mercaptan wird durch Zusatz von Gasolin zu seiner Chloroformlösung fast rein erhalten. Schmelzp. 163°, Kontrollpräparat (siehe oben) 165 bis 166°, Mischung 163–164°.

Statt das sehr schwer in verdünnter Schwefelsäure lösliche „A" (70 Proc. der theoretischen Menge) wiederholt mit dieser Säure zwecks Entfernung geringer Mengen einer noch schwerer löslichen Substanz bei 60—70° zu extrahieren[1]), löst man es bequemer in möglichst wenig heißem Aceton, gießt in 2 Liter 2n-H_2SO_4 von 50° (nicht Salzsäure, siehe unten), filtriert nach dem Abkühlen und behandelt den Rückstand nochmals mit Aceton und Säure.

Zum Schluß bleibt ein wenig schwarze, in verdünnten Säuren nur äußerst schwer lösliche Substanz zurück. Aus den vereinigten Filtraten fällt Formazylamin auf Zusatz von Ammoniak (nicht zu viel, da es etwas darin löslich ist) in roten Flocken aus; nach mehrstündigem Stehen hat es sich in filtrierbarer, nicht mehr emulsionsartiger Form abgesetzt. Der mit Wasser gewaschene und im Vakuum über konz. Schwefelsäure 8—10 Tage getrocknete Filterinhalt („B") wiegt durchschnittlich 5,8 g (5,6—6 g). Bei kürzerer Trocknungsdauer hält er adsorbiertes Wasser zurück, worauf z. T. der Umstand zurückzuführen sein dürfte, daß der Schmelzpunkt von „B" (abgesehen vom Erhitzungstempo) sehr verschieden gefunden wird; z. B. bei 97—98°, 103—104°, 132° (jedesmal lange vorher Sintern). Nach (eventuell mehrmaligem) Umlösen aus 96-proc. Alkohol stellt es dunkelrote, metallisch schimmernde Blättchen dar; wegen der Zersetzungsgefahr verwende man jedesmal nur kleine Mengen, erhitze nur kurze Zeit und nehme nicht mehr kochenden Alkohol als nötig; 20 ccm genügen für 4 g; von geringen Harzmengen ist rasch abzufiltrieren. Dies ganz reine Präparat „C" bildet — auf Ton verrieben — ein dunkel bräunlich-

[1]) Padova, Diss. S. 70—71.

Digitized by Google

rotes Pulver ohne grünen Stich (4,5—5 g). Zur Gewinnung des gelöst bleibenden, weniger reinen Teiles dunste man nicht ein, sondern gieße in verdünnte H_2SO_4 von 60° und fälle nach dem Abkühlen mit NH_3. Auch der Schmelzpunkt von „C" zeigt bei gleicher Erhitzungsart starke Schwankungen[1]), die auf den Gehalt an Krystallalkohol zurückzuführen sind. Er entweicht an der Luft anfangs rasch, später äußerst langsam, so daß z. B. eine im Vakuum über konz. H_2SO_4 4 Monate aufbewahrte Probe noch nicht ganz konstant war.[1]) Das aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunkts (siehe unten) umkrystallisierte Präparat zeigte, sofort auf Ton und Fließpapier trocken gepreßt, folgende Zusammensetzung:

$C_{13}H_{13}N_5 + C_2H_5OH$	Ber. C 63,15	H 6,66	N 24,56
	Gef. „ 62,79—62,91	„ 6,32—7,0	„ 24,90.

Zur Entfernung des als Jodoform nachgewiesenen Krystallalkohols wurde die Analysensubstanz[2]) in einem heizbaren Brühlschen Vakuumexsiccator[3]) über H_2SO_4 bei der Temperatur des siedenden Acetons (58°) bis zur Gewichtskonstanz bei einem Druck von 60 mm getrocknet (15—20 Stunden):

1 Mol. Alkohol Ber. 16,11 Gef. 16,27.

Das alkoholfreie Präparat sieht — auf Ton verrieben — etwas dunkler rot aus als das alkoholhaltige und zeigt oft grünen Oberflächenschimmer. Es schmilzt bei 135—136° ohne vorherige Schwärzung und schäumt unmittelbar darauf stark auf.

$C_{13}H_{13}N_5$	Ber. C 65,27	H 5,44	N 29,29
	Gef. „ 65,05, 64,97	„ 5,46, 5,86	„ 29,43.

Im verkorkten Glas aufbewahrt, war es nach 9—10 Jahren glanzlos, weich, braunschwarz, harzig und löste sich zur Hauptsache nicht mehr in verdünnter HCl. Ein 2 Jahr altes Präparat, äußerlich unverändert, schmolz erst bei 140—140,5°. Das Rohprodukt „A" war schon nach 4 Wochen etwas zersetzt (Geruch nach NH_3). Der Schmelzpunkt des ganz reinen, wasser-

[1]) Padova, Diss., S. 72—73.

[2]) Trocknen an der Luft bei 65—70° ist von geringer Zersetzung begleitet. Für viele Zwecke, z. B. zur Darstellung der unten zu behandelnden Amino-Tetrazoliumverbindungen kann man ohne Bedenken „A" benutzen, nachdem es aus Alkohol umkrystallisiert ist. Von diesem Präparat „D" (lufttrocken und krystallalkoholhaltig) erhält man aus 10 g Nitroformazyl 5,8—6 g.

[3]) Von jetzt ab als „B—D" bezeichnet; er wurde von Desaga in Heidelberg bezogen.

Digitized by Google

und alkoholfreien Präparats variiert ein wenig, indem er bei verschiedenen Proben (Ormerod) bei 135—136° oder aber bei 140—141° liegt; im letzteren Fall vorher schon etwas Sintern.

Formazylamin ist in kaltem Wasser wenig, in warmem etwas stärker löslich und zwar in kolloidaler Form; nach und nach flockt es in amorphem Zustand aus.. Charakteristisch ist seine Fähigkeit zur Adsorption von Wasser, das erst bei sehr langem Verweilen im Vakuum über H_2SO_4 oder im „B—D" bei 58° vollständig entweicht. In heißem Alkohol (96 Proc.) und Aceton ist es ziemlich leicht löslich; es scheint auch Krystallaceton[1]) und, wenn man es aus heißem Chloroform umkrystallisiert, Krystallchloroform aufzunehmen.[1]) Letzteres Mittel, ebenso Anfällen der Chloroformlösung mit Gasolin ist empfehlenswert. In Ligroin ist es auch in der Hitze (nicht ohne Zersetzung) schwer löslich. Konz. H_2SO_4 nimmt es mit violettblauer Farbe auf. Es färbt Seide in schwach saurem Bad (bei 60—70°) rotstichig braun.

Die wäßrige, kolloidale Lösung reduziert $AgNO_3$ schon in der Kälte; $HgCl_2$ erzeugt eine harzige, beim Erhitzen verschwindende Fällung. Aminoformazyl ist eine sehr schwache Säure und sehr schwache Base. In nicht zu verdünnter NaOH löst es sich unter Bildung eines Salzes, das durch Wasser weitgehend hydrolysiert wird; die warme, violettrote, alkalische Lösung wird in der Kälte allmählich hellgelb und setzt die Base in Flocken ab; ähnlich verhält sich Formazylmethylketon.[2])

Zur Darstellung des *Chlorhydrats* leitet man HCl-Gas in die wasser- und alkoholfreie ätherische Lösung; das Salz fällt in violetten Krystallschuppen vom Schmelzp. 141—142° (gegen 139° Sintern) aus; 2,2 g aus 2,1 g Amin. Es ist leicht mit roter Farbe in Methyl- und Äthylalkohol, auch in verdünnter HCl löslich. Versetzt man es mit Wasser, so verwandelt es sich sofort in die roten Flocken der Base.

$C_{13}H_{13}N_5$, HCl Ber. Cl 12,87 . Gef. Cl 12,91.

Beim Erhitzen im Vakuum von 30 mm auf 100° verloren 0,1795 g in 4 Stunden 0,0085 g; bei 58° keine Gewichtsabnahme in gleicher Zeit.

Die rote Farbe der Lösungen des Formazylamins in Aceton oder Acetaldehyd schlägt auf Zusatz eines Tropfens konz. HCl augenblicklich in Blau um, vermutlich infolge der Bildung von Kondensationsprodukten; die blauen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten nur Harz. Die acetonische Lösung des Chlorhydrats

[1]) Diss. Padova, S. 77.

[2]) B. **24**, 2793 (1891); **25**, 3545 (1892); **26**, 2783 (1893); J. pr. **64**, 222 (1901).

Digitized by Google

zeigt nach kurzer Zeit den gleichen Farbenwechsel. Ein mit Benzaldehyd und Chlorzink bei 130—140° aus der Base dargestellter krystallisierter Abkömmling wurde nicht rein erhalten.[1])

Acetylierung des C-Aminoformazyls.
Phenyl-azo-phenyl-methyl-triazol (XI).

Man läßt 3 g des reinen, alkoholfreien Amins mit 4,5 g Acetanhydrid 2 Tage stehen, saugt die harten Krystallblättchen ab, wäscht mit ganz wenig Alkohol und preßt auf Ton (1,8 g); die Mutterlauge ergibt auf Zusatz von Wasser noch 0,1—0,2 g. Durch abwechselnde Krystallisation aus Alkohol und Benzol steigt der Schmelzpunkt von 173° auf 177—177,5° (Sintern bei 176° bei auf 165° vorgeheiztem Bad; Schmelzp. 178—178,5°).

$C_{15}H_{13}N_5$	Ber. C 68,44	H 4,94
	Gef. „ 68,45	„ 5,20.

Das Triazol krystallisiert aus Alkohol, der es beim Kochen leicht löst, in kanariengelben, aus Benzol in etwas helleren Nadeln, aus nicht zu konzentrierter, langsam erkaltender, alkoholischer Lösung in glasglänzenden, kompakten, bichromatfarbigen, bei rascher Abkühlung orange*gelben* Prismen. Es löst sich in konzentrierten Mineralsäuren und fällt beim Alkalisieren wieder aus. — Versuche zur Formylierung und Benzoylierung von Formazylamin verliefen unbefriedigend.[2])

Einwirkung von HCl(HBr) auf C-Aminoformazyl.
C-Amino-α-chlorformazyl (XIII) *und dessen Dihydrür* (XII).[3])

Man erhitzt 1,9 g Hydrochlorid mit 20 ccm konz. HCl; nach 20 Min. und nach Zusatz weiterer 10—20 ccm Säure ist die Farbe der Krystalle noch nicht rein weiß. Gewicht des abgesaugten und mit wenig 2n-HCl gewaschenen, salzsauren C-Amino-α-hydrazo-chlorformazyls 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißer, verdünnter HCl (auf 2 g 10 ccm 2n-Säure + 100 g H_2O) ist es farblos. Man kann es auch direkt aus „A" darstellen, indem man dies (2 g) in möglichst wenig 2n-HCl löst, vom Harz filtriert und mit HCl-Gas in der Kälte sättigt; nach kurzer Zeit fällt das Salz aus (1,3 g); die Ausbeute ist

[1]) Diss. Padova, S. 95—97 und 43, 44 Triazolderivate. Dort auch einiges über Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd und Nitrosobenzol, S. 97—98.

[2]) Ebenda, S. 94, 95.

[3]) Nomenklatur B. 25, 3207 (1892). Genauer wäre der Name C-Amino-α-chlorphenyl-h-phenylformazyl.

Digitized by Google

geringer infolge von Harzbildung. Auch direkte Behandlung von „A" mit kochender, konz. HCl und nachfolgendes Umkrystallisieren ergibt rasch, aber unter Verlusten ein reines Salz.

Dieses, in heißem Wasser erheblich leichter als in kaltem löslich, wird an (feuchter) Luft bald hellrot, schnell und stärker rot beim Erhitzen — vermutlich infolge der Oxydation zum Azokörper (s. unten). Es schmilzt, sich schon gegen 110° rötend, bei 175—176° unter Zersetzung, eventuell aber, da der Schmelzpunkt offenbar außer von der Erhitzungsgeschwindigkeit auch vom Grad der Selbstoxydation abhängt, auch niedriger oder höher z. B. bei 172—173° oder 167—168°. Nach fünftägigem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 und sechsstündigem Erhitzen im „B—D" war es gewichtskonstant. Zur Bestimmung der direkt ionisierbaren Chlormenge wurde die heiße, wäßrige, mit HNO_3 angesäuerte Lösung des Salzes mit $AgNO_3$ versetzt, das AgCl in der Hitze abfiltriert, in schwach warmem NH_3, da es (wohl wegen beigemengten Silbers) schwarz war, gelöst und wieder gefällt.

$C_{13}H_{14}N_5Cl.HCl$	Ber. Cl 22,75	Cl 22,6, 22,67[1])
Cl-Ion	Gef. „ 11,45	„ 11,41.

Fügt man zur heißen Lösung des in Wasser oder verdünnter HCl mit hellgelber Farbe löslichen Chlorhydrats NH_3, so fällt das C-Amino-α-hydrazo-chlorformazyl als weißer, sich schon auf dem Filter rötender Niederschlag aus; die Oxydation vollzieht sich noch schneller, wenn man in der Kälte ausfällt, da der warme Dampf etwas vor Luftzutritt schützt. Besonders rasche Oxydation findet in Gegenwart von Hydroxylionen beim Schütteln statt, in welchem Fall die weiße Farbe der Hydrazoverbindung nur auf Augenblicke wahrnehmbar ist. Wasserstoffionen begünstigen die Rötung nicht — zum Unterschied von den Aryl-hydrazo-aldoximen.[2]) Daher bewirkt auch luftfreies Ferrichlorid keine Rötung.

C-Amino-α-chlorformazyl (XIII).

Die mit Ammoniak erzeugte Fällung (Gemisch von Hydrazo- und Azoverbindung) wird 2 Stunden einem Luftstrom ausgesetzt. Sie zeigt nach der Krystallisation aus Alkohol ähnliche Schmelzpunktsanomalien[3]) wie das C-Aminoformazyl — aus gleichem Grund, denn auch das gechlorte Amin nimmt Krystallalkohol

[1]) Bei der nach Carius ausgeführten Analyse wurde zur Zerstörung eines sehr beständigen Nitrokörpers 6—9 Stunden mit rauchender HNO_3 auf 340° erhitzt. Padova, Diss., S. 83.

[2]) Vgl. S. 273, 274. [3]) Näheres bei Padova, Diss., S. 87.

Digitized by Google

auf. Analyse eines frisch aus Alkohol umkrystallisierten und trocken gepreßten Präparats:

$C_{13}H_{12}N_5Cl + C_2H_5OH$ Ber. Cl 11,11 Gef. Cl 11,06.

Im „B—D" 10 Tage (bis zur Konstanz) erhitzt, nehmen 0,3791 g um 0,0545 g ab.

1 Mol. $C_2H_5.OH$ Ber. 14,4 Gef. 13,93.

Zwei, ein- bzw. zweimal aus Alkohol krystallisierte und im gleichen Bad gleich schmelzende Proben schmolzen auch nach dem Trocknen im „B—D" übereinstimmend bei 146° unter Zersetzung (Vorbad 125°, Sintern gegen 144°).

$C_{13}H_{12}N_5Cl$ Ber. Cl 13,33 Gef. 13,33, 13,25.[1])

Das akoholhaltige Präparat erscheint aus erkaltendem Alkohol in cantharidenglänzenden, roten Blättchen, aus verdunstendem in bordeauxroten Blättchen mit grünem Metallglanz. In Alkohol, besonders heißem, leicht löslich. 2 n-Lauge nimmt es mit tiefviolettroter Farbe auf; Wasser scheidet die Base unter Aufhellung in Flocken ab. Ihre Acidität ist offenbar stärker als die des C-Aminoformazyls. In verdünnter HCl ist sie löslich.

Zur Ortsbestimmung des Chloratoms reduzierten wir das gechlorte Amin in kochender, amylalkoholischer Lösung mit Natrium[2]), wobei es unter Entwicklung von NH_3 tiefgehend zersetzt wird. Man erhält (u. a.) ein Gemisch dampfflüchtiger Basen, von denen eine Anilin (Chlorkalkreaktion), die andere, starre, chlorhaltige — dem blumenartigen Geruch nach — wahrscheinlich p-Chloranilin ist; leider wurde die Bestimmung des Schmelzpunkts versäumt.

C-Amino-α-bromformazyl.

Beim Einleiten von BrH-Gas in die absolut-ätherische Lösung von C-Aminoformazyl fällt das violette Bromhydrat aus, das schon durch Luftfeuchtigkeit in das farblose Bromhydrat des C-Amino-α-hydrazo-bromformazyls überzugehen scheint; dies entsteht auch bei Behandlung von Formazylamin mit kochender, rauchender BrH. Unter Verzicht auf die Darstellung der reinen

---

[1]) Auch hier gilt für die Carius-Analyse die Note 1, S. 298.

[2]) Genaueres bei Padova, Diss. S. 89.

Digitized by Google

Hydrazobase[1]) haben wir sie zum *Amino-α-bromformazyl* oxydiert, das aus Alkohol, in dem es schon in der Kälte leicht löslich ist, in dunkelroten Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer krystallisiert. Schmelzp. 125—125,5° (gegen 120° Sintern). Auch dieses enthält Krystallalkohol. Das trocken gepreßte Präparat wurde sofort analysiert:

$$H_2N-O\begin{cases} N=NC_6H_5 \\ N-NH.C_6H_4Br \end{cases} + C_2H_6.OH.$$

Ber. Br 21,98 Gef. Br 21,67.

0,2217 g waren erst nach einmonatlichem Erhitzen im „B-D" (auf 58°) konstant; sie verloren 0,0275 g.

Ber. für 1 Mol. Alkohol 12,60 g Gef. 12,41 g.

Sonderbarerweise zersetzte sich die alkoholfreie Base ganz unscharf schon gegen 114—115,5° (Sintern 110°; Vorbad 105°). Sie löst sich mit violetter Farbe in Natronlauge, wie Amino-α-chlorformazyl, dem sie auch im übrigen sehr ähnlich ist. Wir betonen den flüchtigen Charakter der Versuche mit Formazylamin und BrH.

Oxydation des C-Aminoformazyls.
C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid (XIV).

Die Einwirkung von HNO_2 auf eine Lösung von Aminoformazyl in verdünnter H_2SO_4 ergibt ein harziges Produkt[2]); ein krystallisiertes erhält man mit Amylnitrit:

Zu 10,3 g — man kann „A" benützen[3]), nachdem es einmal aus 96-proc. Alkohol umkrystallisiert und einige Stunden an der Luft getrocknet ist — werden 50 ccm absoluter Alkohol nebst 15 g Amylnitrit gegeben und trotz unvollständiger Lösung ein langsamer Strom von trocknem HCl eingeleitet; erst nach völliger Lösung ist eine Reaktion (Gasentwicklung, Geruch nach NO_2) bemerkbar. Allmählich krystallisiert Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid aus. Man erhitzt, wenn keine Einwirkung mehr sichtbar ist, noch 2—3 Minuten zum Sieden, kühlt ab, filtriert die fast rein weißen Krystalle und wäscht sie gründlich mit trocknem Äther (5,4—5,6 g; Schmelzp. 269°; Vorbad 230°); das Filtrat liefert auf Zusatz von Äther weitere 3—3,2 g (Schmelzp. 264°). Gesamtausbeute durchschnittlich 8,55 g. Nach Ausfällung der (möglichst konz.) absolut alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Äther schmilzt das Salz bei 269° (Vorbad 230°; bei 258° Sintern und beginnende Schwärzung).

[1]) Näheres in der Diss. von Padova, S. 90—92.
[2]) Padova, Diss., S. 99. [3]) Siehe S. 293.

Digitized by Google

0,1672 g Subst.: 0,3481 g CO_2, 0,0682 g H_2O. — 0,2132 g Subst.: 0,11 g AgCl.[1]) — 0,1956 g Subst.: 0,1029 g AgCl.[2]) — 0,1086 g Subst.: 24,8 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{13}H_{12}N_5Cl$	Ber. C 57,04	H 4,38	N 25,59	Cl 12,98	
	Gef. „ 56,78	„ 4,56	„ 25,69	„ 12,75,	13,01.

C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid[3]) krystallisiert aus Alkohol, der es schon bei 18° reichlich aufnimmt, in weißen, sich spielend in Wasser lösenden Nadeln; es ist unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Gasolin. Die konz. wäßrige Lösung wird durch Acetat nicht gefällt (Unterschied vom „Betain") und setzt das Salz auf Zugabe von konz. HCl wieder ab; es fällt auch beim Einleiten von HCl-Gas in die konz. alkoholische Lösung aus. Die wäßrige Lösung läßt sich ohne wesentliche Zersetzung zur Trockne eindampfen; bei Gegenwart von Ätzlaugen bildet sich ganz allmählich ein schwarzer Niederschlag, wohl ein Zersetzungsprodukt des freien Ammoniumhydroxyds (s. unten). Bromwasser erzeugt in der neutralen Lösung eine gelbliche, in heißem Wasser etwas lösliche, Kaliumtrijodid ein dunkelbraunes, Sublimat eine starke, weiße, in heißem Wasser lösliche Fällung.

Dichromat wird aus der konz. Lösung des Chlorids (0,5 g) durch $K_2Cr_2O_7$-Lösung (kleiner Überschuß) sofort gefällt; nach halbstündigem Stehen abgesaugt (0,7 g; Schmelzp. 184°) und aus Wasser umkrystallisiert, detoniert es bei 189° (Vorbad 150°). Der Knallpunkt ist nicht nur vom Heiztempo, sondern auch von der Weite des Schmelzpunktsröhrchens abhängig. Glasglänzende, orangegelbe, flache Nadeln. Zur Analyse wurden sie mit Ammonsulfidlösung eingedampft und an der Luft geglüht.

$C_{26}H_{24}N_{10}Cr_2O_7$ Ber. Cr 15,09 Gef. Cr 15,12.

Beim Umkrystallisieren aus 2 n-HCl entsteht:

Dichromat-chlorhydrat, das man einfacher direkt mit (etwas überschüssigem) $K_2Cr_2O_7$ aus der Lösung des Chlorids (0,6 g) in Wasser (8 g) und 2 n-HCl (5 ccm) darstellt. Der Niederschlag wird reichlich mit verdünnter HCl gewaschen (0,96 g; Schmelzp. 169°) und zweimal aus dieser Säure umkrystallisiert. Orangegelbe, glänzende Nadeln, etwas stärker farbig als das neutrale Bichromat. Schmelzp. 175° unter Aufschäumen (Vorbad 145°, Sintern 170°). In Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht (mit saurer Reaktion), in Alkohol und Aceton sehr schwer löslich. Zur Bestimmung des Chroms wurden sie mit Ammonsulfidlösung eingedampft und der Rückstand an der Luft geglüht.

$C_{26}H_{26}N_{10}Cr_2O_7Cl_2$	Ber. Cr 13,63	Cl 9,54
	Gef. „ 13,46	„ 9,35.

[1]) Chlorion. [2]) Im Bombenrohr nach Carius.

[3]) Im folgenden einfach als „Chlorid" bezeichnet. Zur Darstellung der Salze, des Ammoniumhydroxyds und zur Reduktion (s. unten) wurde stets reines Chlorid benutzt.

Digitized by Google

Chloroplatinat. Man gibt zur Lösung des Chlorids (0,4 g) in Wasser (8 g) und 2 n-HCl (5 ccm) in wenig Wasser gelöstes H_2PtCl_6 (0,4 g). Das Platinat wird nach $^1/_2$ Stunde abgesaugt. 0,6 g vom Schmelzp. 249° (Aufschäumen; beginnende Schwärzung bei etwa 215°; Vorbad 200°). Krystallisiert aus verdünnter HCl beim Erkalten in bronzeglänzenden, schwach gelben Nadeln.

$C_{26}H_{24}N_{10}PtCl_6$	Ber. Pt	22,04	Cl	24,10
	Gef. „	22,36	„	23,80.

Das *Permanganat* fällt augenblicklich als krystallinischer, violettroter Niederschlag aus, wenn man $KMnO_4$ im geringen Überschuß zur Lösung des Chlorids gibt. In heißem Aceton ziemlich leicht, in Wasser etwas (beim Erwärmen unter Zersetzung) löslich. Beim Erhitzen oder Kratzen explodiert es heftig (auch in Berührung mit rauchender HNO_3 schwacher Knall); der Knallpunkt hängt nicht nur vom Heiztempo, sondern auch von der Weite des Schmelzröhrchens ab und liegt z. B. bei 106° oder 110°. Zur Analyse haben wir das Salz im Porzellantiegel mehrmals mit Ammonsulfidlösung eingedampft und den Rückstand geglüht. Da sich hierbei schwer zersetzbares Mangansulfat bildet, wurde eine andere Probe mit wasserhaltiger Oxalsäure im Platintiegel erhitzt und dann geglüht.

$C_{13}H_{12}N_5MnO_4$ Ber. Mn 15,4 Gef. Mn 15,68—15,48.

Zur Darstellung des *C-Amino-diphenyl-tetrazolium-hydroxyds* wird die konz. Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd $^1/_2$ Stunde geschüttelt, dann filtriert, obwohl es noch nicht ganz weiß ist und gelöstes Silberhydroxyd mit H_2S-Wasser entfernt. Das stark alkalisch reagierende Filtrat enthält offenbar das freie Ammoniumhydroxyd. Beim Eindampfen der gelben Lösung (eine abdestillierte Probe riecht deutlich nach Diphenyl) wird sie dunkelrot und scheidet ein smaragdgrünes Harz ab, das nach dem Abkühlen krystallinisch ist, sich in warmer verdünnter H_2SO_4 löst und aus dieser Lösung durch NH_3 in roten Flocken gefällt wird (vielleicht unreines C-Aminoformazyl).

Reduktion des C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorids zum C-Aminoformazyl.

Man gibt 20 ccm Ammonsulfidlösung zur konz. Lösung des Chlorids (1 g). Der fast sofort ausfallende, rote, nach 18 Stunden filtrierte und gut ausgewaschene Niederschlag (0,85 g) ist nach zweimaliger Krystallisation aus 96-proc. Alkohol reines Aminoformazyl.

Nitroso-imino-diphenyl-tetrazolium-betain und sein Umlagerungsprodukt (XV).[1])

Die Lösung von 5 g reinem „Chlorid" in 9 g heißem Wasser und 9 ccm 2 n-HCl wird auf 20° abgekühlt und ohne Rücksicht auf das auskrystallisierende Salz tropfenweis langsam und unter Rühren mit 5,3 ccm Nitritlösung (5 g $NaNO_2$, 6 H_2O) ver-

[1]) Formel, S. 276. Im folgenden kurz als „Nitrosimin" bezeichnet.

Digitized by Google

setzt. Das als weißer Krystallniederschlag ausfallende Chlorhydrat des in der Überschrift bezeichneten Nitrosimins geht bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels allmählich in dieses selbst über. Die nach 10 Minuten abfiltrierte, orangegelbe Fällung (4,1 g; chlorfrei; Schmelzp. 171°) vermehrt sich um 0,5 g, wenn man das Filtrat mit HCl-Gas sättigt, den weißen, kochsalzhaltigen Niederschlag absaugt und den Filterinhalt mit Acetatlösung erwärmt. Nachdem das Rohprodukt (4,6 g) aus 300 ccm kochendem Alkohol (95 Proc.) rasch (in höchstens 10 Minuten) umkrystallisiert ist[1]), ist es fast rein (2,8 g; Schmelzp. 176—177°), nach nochmaligem Umlösen aus siedendem Aceton ganz rein. Orangegelbe, glasglänzende Würfelchen vom Schmelzp. 177° (Vorbad 165°).

$C_{13}H_{10}N_6O$	Ber. C 58,65	H 3,76	N 31,58
	Gef. „ 58,55	„ 3,90	„ 31,85.

Das Nitrosimin ist in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Anisidin, Pyridin selbst in der Hitze sehr schwer löslich; es kann auch aus Pyridin und (kleine Mengen) aus Wasser umkrystallisiert werden. Typische Liebermannsche Reaktion. Sublimat erzeugt in der wäßrigen Lösung eine weiße, käsige — Bromwasser eine gelbe, käsige, in heißem Wasser lösliche — Kaliumtrijodid eine braune Fällung.

Nitrosimin-chlorhydrat. In die heiße Lösung von 0,45 g Nitrosimin in 150 ccm Alkohol wird nach dem Abkühlen und Filtrieren HCl eingeleitet. Aus der zum Schluß hellgelben Flüssigkeit scheidet sich das Chlorhydrat auf Zusatz von (1,5 Liter) Äther in weißen Flocken aus (0,37 g; Schmelzp. 168°). Unlöslich in Benzol, Gasolin, Aceton, leicht löslich in Alkohol. Wasser hydrolysiert es augenblicklich (Umwandlung in die *gelben* Körnchen des Nitrosimins). Verdünnte HCl nimmt es farblos auf; in dieser Lösung erzeugt Permanganat eine violette, Bichromat eine gelbe, Sublimat eine weiße Fällung.

Nitrosimin-silbernitrat. 0,5 g fein gepulvertes Nitrosimin werden rasch (zur Vermeidung der Umlagerung) in 300 g kochendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen von 0,1 g abfiltriert und mit $AgNO_3$ versetzt. Die sofort erscheinende weiße Emulsion verwandelt sich durch einen Überschuß des Fällungsmittels in einen gelblich weißen Niederschlag (0,4 g), der aus erkaltendem Wasser in schwach gelben Würfelchen krystallisiert und unter Zersetzung bei 157—161° schmilzt (Vorbad 153°; Sintern gegen 150°). Das leicht verpuffende Salz wurde im Porzellantiegel auf dem Wasserbad nach Zusatz von konz. HNO_3 zur Trockne gebracht, das dadurch erzeugte Amino-

[1]) Durch systematisches Eindampfen der Mutterlauge erhält man im ganzen 1,45 g von den Schmelzp. 153 und 154° — ein Gemisch des Nitrosimins und seines Isomeren (s. unten).

Digitized by Google

diphenyl-tetrazolium-nitrat mit Ammonsulfid eingedampft, der Rückstand (Ag_2S) im H-Strom geglüht und als Ag gewogen.

$C_{26}H_{20}N_{12}O_5Ag$ Ber. Ag 15,3 Gef. Ag 15,15—15,07.

Das etwas lichtempfindliche Präparat löst sich leicht in verdünnter HNO_3, nicht in Chloroform und Äther, ziemlich schwer in Alkohol, selbst heißem.

Nitrosimin-goldchlorid. 0,5 g Nitrosimin werden wie im vorigen Versuch mit 250 g Wasser behandelt und die abgekühlte, von 0,12 g filtrierte Lösung mit (etwas überschüssiger) Chlorogoldsäure versetzt. Die schwach gelbliche Emulsion verwandelt sich bei längerem Stehen in orangegelbe Krystallflocken (0,4 g; Schmelzp. 119—122°; Vorbad 95°; Sintern etwa 103°). Zur Analyse wurde das in Wasser sehr schwer, in Chloroform, Äther, Benzol nicht lösliche Salz erst mit konz. HNO_3, dann mit Ammonsulfid zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht.

$C_{26}H_{20}N_{12}O_2AuCl_3$ Ber. Au 27,7 Gef. Au 26,9.

Überführung des Nitrosimins in C-Amino-diphenyl-tetrazolium-chlorid. Man übergießt ersteres (0,28 g) mit 2 n-HCl (10 ccm) — dabei werden die gelben Körnchen sofort weiß (Chlorhydrat) — und erhitzt, bis unter Entwicklung nitroser Gase eine klare Lösung entsteht. Nach dem Eindampfen erscheinen die weißen Krystalle des „Chlorids", durch Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften — auch als Chloroplatinat — identifiziert.[1])

Umlagerung des Nitrosimins (XVI).

Man erhält eine Lösung des Nitrosimins (0,5 g) in 50 ccm 96-proc. Alkohol 3—4 Stunden im Sieden, entfernt das Lösungsmittel auf dem Wasserbad, kocht den Rückstand mit Aceton aus und sammelt das der Umlagerung Entgangene (0,15 g) auf dem Filter. Durch Einengen des Filtrats gewinnt man fast reines *iso*-C-Nitros-imino-diphenyl-tetrazolium-betain[2]) (0,31 g; Schmelzp. 153°); bei Anwendung von 70-proc. Alkohol ist die Umlagerung fast vollständig (aus 0,5 g — neben Spuren unveränderten Nitrosimins — 0,47 g). Kochendes Wasser ergab bei $2^1/_2$ stündiger Einwirkung neben 0,09 g Unverändertem 0,17 g *iso*-Nitrosimin.

Es erscheint aus Alkohol in orangegelben, seideglänzenden, ohne Aufschäumen bei 154—155° (Vorbad 125°) schmelzenden Nadeln.

$C_{13}H_{10}N_6O$	Ber. C 58,65	H 3,76	N 31,58
	Gef. „ 58,48—58,84	„ 4,22—4,11	„ 31,55.

Weder in Säuren noch Alkalien, noch selbst in kochender, konz. HCl merkbar löslich. Krystallisiert aus heißer, konz.

[1]) Siehe S. 301. [2]) Formel, S. 277.

Digitized by Google

HNO_3 beim Abkühlen unverändert aus. Phenol und etwas konz. H_2SO_4 löst mit carminroter Farbe (Unterschied vom Nitrosimin); beim Neutralisieren der mit Wasser verdünnten Lösung wird die Flüssigkeit bräunlichgrün. Konz. H_2SO_4 nimmt es mit carminroter Farbe auf. Löslichkeit: Alkohol kalt ziemlich schwer, heiß ziemlich leicht — Aceton schon kalt leicht — Benzol kalt ziemlich leicht, heiß leicht — Ligroin auch beim Kochen schwer — Chloroform und Eisessig schon kalt leicht — Wasser und Gasolin nicht merkbar.

Die Umwandlung des iso-Nitrosimins in C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid erfordert mehr-(zwei-)stündiges Erhitzen mit 2 n-HCl auf höhere Temperatur (z. B. 160—170°). Aus 0,5 g und 50 ccm Säure wurden nur 0,15 g „Chlorid" erhalten, die überdies erst nach wiederholter Reinigung mit Alkohol–Äther ganz rein waren.

Benzoyl-C-imino-diphenyl-tetrazolium-betain (XVII).[1])

Man läßt zur Lösung von 2 g reinem „Chlorid" in 15 g Wasser 1 g Benzoylchlorid und 7 ccm 2 n-NaOH bei andauernd 20° abwechselnd zutropfen, filtriert das bräunlich gelbe Pulver nach 10 Minuten, wäscht mit Wasser und digeriert mit verdünnter Lauge bis zum Verschwinden des Geruchs (1,5 g; Schmelzp. 215°); das Filtrat setzt bei weiterer, fraktionierter Benzoylierung noch 0,75 g ab. Die Ausbeute erhöht sich, wenn man die Lauge dem in der Lösung des „Chlorids" suspendierten Benzoylchlorid allmählich hinzufügt (2,1 g „Benz" aus 2 g „Chlorid").

Das Produkt ist nach 2maligem Umlösen aus kochendem Alkohol rein. Goldgelbe, glasglänzende Krystalle, die sich (ohne zu schmelzen) unter Verpuffung völlig zersetzen; der Verpuffungspunkt hängt von äußeren Umständen ab (Weite des Röhrchens, Tempo des Erhitzens) und liegt z. B. bei 232°, wenn das Bad auf 200° vorgeheizt wird; er ändert sich nicht beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Äther.

$C_{20}H_{15}N_5O$	Ber. C 70,38	H 4,40	N 20,52
	Gef. „ 70,21, 70,36	„ 4,72, 4,56	„ 20,54.

Chlorhydrat. Beim Einleiten von HCl in das in absolutem Alkohol suspendierte „Benz" (1,07 g) geht es allmählich ohne Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit gesteht bald zu einem dicken Schleim, der nach Zusatz von 40 ccm trocknem Äther abgesaugt und mit diesem Mittel ausgewaschen wird (1,12 g eines glänzend weißen Pulvers). Das gleiche Salz scheidet

[1]) Im Folgenden kurz als „Benz" bezeichnet.

Digitized by Google

sich aus der heißen Lösung des „Benz" in verdünnter HCl beim Abkühlen in weißen Nädelchen aus, aber nur 1,1 g aus 0,2 g „Benz". Es schmilzt unter Aufschäumen bei 280,5° (Vorbad 170°; Sintern etwa 277°) und löst sich schwer in kaltem, viel leichter in kochendem Wasser mit ganz schwach saurer Reaktion. HCl-Gas, auch rauchende HCl fällt es aus der verdünnten salzsauren Lösung aus. Im Sonnenlicht wird es gelb, löst sich dann aber ebenso leicht in Wasser wie das weiße Salz mit hellgelber Farbe. NaOH oder Acetat erzeugen in der Lösung des Chlorids einen Niederschlag von „Benz", Ferrocyankalium eine weiße, in heißem Wasser lösliche Fällung.

$C_{20}H_{16}N_5ClO$ Ber. Cl 9,40 N 18,54
Gef. „ 9,42 „ 18,67.

Chloroplatinat. Die auf Zusatz von etwas überschüssiger Chloroplatinsäure zur Lösung[1]) des Chlorhydrats (0,35 g) in Wasser (35 g) und 2 n-HCl (5 ccm) erscheinende, weißgelbe Emulsion ballt sich rasch zu fleischfarbigen Krystallflocken (0,5 g). Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 198° (Vorbad 150°; Sintern gegen 180°; allmähliche Schwärzung). In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Zwecks Analyse wurde es mit Ammonsulfid eingedampft und dann geglüht.

$C_{40}H_{32}N_{10}O_2PtCl_6$ Ber. Pt 17,81 Gef. Pt 17,60.

Bichromat. Der beim Zufügen von etwas überschüssigem $K_2Cr_2O_7$ zur Lösung des Chlorhydrats (0,3 g) in Wasser (30 g) ausfallende Niederschlag (0,32 g) besteht aus einem zitronengelben Pulver, das sich wegen teilweiser Zersetzung nicht aus kochendem Wasser umkrystallisieren ließ. Schmelzpunkt 170,5° (Aufschäumen; Vorbad 150°; Sintern bei etwa 168°). An der Sonne nimmt es allmählich eine schmutziggrüne Farbe an. Zur Analyse wurde es mehrmals mit Ammonsulfidlösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht.

$C_{40}H_{32}N_{10}O_9Cr_2$ Ber. Cr 11,55 Gef. Cr 11,6.

Permanganat. $KMnO_4$-Lösung (in kleinem Überschuß) verwandelt die Lösung des Chlorhydrats (0,2 g) in kaltem Wasser (20 g) in eine violette Emulsion, aus der sich nach einiger Zeit Krystallflocken absetzen (0,19 g). Sie explodieren beim Erhitzen oder Kratzen (Knallp. 144,5°) und werden durch kochendes Wasser leicht zersetzt. Zur Analyse erhitzte man mit wasserfreier Oxalsäure und glühte an der Luft.

$C_{20}H_{16}N_5MnO_5$ Ber. Mn 11,9 Gef. Mn 11,53.

Die Benzoylverbindung ist sehr beständig; minutenlanges Erhitzen mit alkoholischem Kali oder wäßriger NaOH scheint ohne Wirkung. Auf Zusatz von HCl werden die gelben Körnchen sofort weiß; beim Erhitzen gehen sie ziemlich leicht in Lösung, um beim Erkalten in Form weißer Nädelchen wieder auszufallen (Chlorhydrat). Durch Verseifung entsteht C-Amino-diphenyl-tetrazoliumchlorid: 1 g wurde mit 40 ccm 2 n-HCl drei Stunden auf 150—170° erhitzt; der Verdampfungsrückstand der von Benzoesäure und etwas Harz filtrierten Lösung (0,6 g) war nach wiederholtem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Äther krystallinisch und harzfrei (Schmelzp. 253°); beim Einleiten von HCl in die konz., absolut alkoholische Lösung fiel reines „Chlorid" aus.

[1]) Zu filtrieren, wenn nicht klar. Das gilt auch für die folgende Salze.

Digitized by Google

Reduktion des Benzoyl-C-imino-diphenyl-tetrazolium-betains[1]) (XVIII).

Man sättigt die Lösung von 3,9 g in 200 ccm Alkohol bei 20—25° nahezu mit trocknem NH_3 und ersetzt den Gasstrom, sobald sich (langsam) Krystalle abzuscheiden beginnen, durch H_2S. Die Lösung wird allmählich hellrot, setzt ziegelrote Krystalle ab und wird dann orangerot, orangegelb, goldgelb, während die Krystalle fast farblos werden und sich weiterhin kleine, weiße Nädelchen ausscheiden. Nach der Sättigung läßt man 4 Tage stehen, saugt ab (3,1 g, Schmelzpunkt etwa 216°) und erhält durch Einengen des Filtrats auf 50 ccm noch 0,2 g etwas unreinerer Krystalle. Die letzte Mutterlauge (5 ccm) liefert beim Anspritzen mit Wasser eine leicht verharzende Substanz (0,28 g) von unaufgeklärter Natur.[2]) Nach Entfernung des Schwefels durch Extraktion mit CS_2 werden die Nädelchen aus siedendem Toluol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 222—223° (Vorbad 200°) liegt.

$C_{20}H_{17}N_5$	Ber. C 73,39	H 5,20	N 21,40
	Gef. „ 73,04, 73,05	„ 5,88, 5,51	„ 21,45.

Das Reduktionsprodukt ist in verdünnter HCl und NaOH auch beim Kochen nicht löslich; konz. HCl nimmt wenig auf und scheidet es auf Zusatz von Lauge wieder ab.

Durch Oxydation mit Amylnitrit ließ es sich nicht zurückoxydieren.

Bemerkung zu meiner Arbeit „Über Seidenfibroin“;

von *Rudolf Brill.*

(Eingelaufen am 20. Dezember 1925.)

Vor längerer Zeit wurde auf Grund des Röntgenogrammes des Seidenfibroins[3]) die Ansicht entwickelt, daß im Seidenfibroin mindestens zwei voneinander verschiedene Körper (Proteine) vorkommen, von denen einer krystallin ist. Dieser krystalline Körper bildet den Hauptanteil des Seidenfibroins. Aus den Abmessungen und der Mindestsymmetrie des röntgenographisch gefundenen Elementarkörpers ergab sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß als Bausteine des krystallinen Anteils des Seidenfibroins lediglich Alanin und Glykokoll angesehen werden müssen und zwar in molekularem Verhältnis[4]) (1:1). Es wurde u. a. auch der Ansicht Ausdruck

---

[1]) Formel S. 278.

[2]) Dihydro-Benzoyl-C-Aminoformazyl (??), s. Diss. von Ormerod, S. 82.

[3]) A. **434**, 204 (1923).

[4]) Über die auf Grund dieses Befundes diskutierten Konstitutionsmöglichkeiten, siehe a. a. O.

Digitized by Google

gegeben[1]), daß diese beiden zum Alanylglycinanhydrid zusammentreten, daß also der Methyl-diketopiperazinring im „Seidenkrystall" präformiert sei.

In neuerer Zeit hat nun M. Bergmann[2]) aus Methylen-diketopiperazinen über ihr Dinatriumsalz unter Umwandlung in Iso-methylen-diketopiperazine Körper hergestellt, die alle Eigenschaften hochpolymerer Stoffe zeigen und in mancher Beziehung den Eiweißkörpern nahestehen. In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob auch Körper von ähnlicher Struktur wie die von Bergmann beschriebenen hochmolekularen Verbindungen zur Erklärung des Röntgenogrammes des Seidenfibroins herangezogen werden können.

Was wir durch das Röntgenogramm primär erhalten, ist das Molekulargewicht eines Komplexes [= Äquivalentgewicht einer Mikrodynade[3])], der der Bedingung genügen muß, daß er allein durch stete Wiederholung — entsprechend der Krystallsymmetrie — den Gesamtkrystall aufbaut. Es fragt sich nun:

1. Können die Bergmannschen Verbindungen ihrem Mikrodynadengewicht nach mit dem röntgenographisch gefundenen Mikrodynadengewicht vereinbart werden?

2. Kann die chemische Zusammensetzung der hochmolekularen Verbindung mit den Ergebnissen der hydrolytischen Spaltung des Seidenfibroins in Einklang gebracht werden?

Die letztere Forderung ist ohne weiteres erfüllt.[4]) Das Mikrodynadengewicht der Bergmannschen Verbindung $(C_5H_6O_2N_2)_x$ aber ist offenbar gleich dem Äquivalentgewicht von $C_5H_6O_2N_2$ und dieses unterscheidet sich von dem des Methyl-diketopiperazins (Alanylglycinanhydrid) nur durch das Fehlen eines Wasserstoffatoms.

Die nähere Diskussion des Röntgenogrammes zeigt also, daß der krystalline Anteil des Seidenfibroins auch den von Bergmann beschriebenen hochmolekularen Körpern ähnlich konstituiert sein kann. Es sind natürlich auch noch andere Strukturen denkbar, die den Forderungen des Röntgenogrammes genügen. Hiermit nicht vereinbar sind dagegen die hypothetischen Anhydridkomplexe Abderhaldens.[5])

Heidelberg, 18. Dezember 1925.

---

[1]) Vgl. R. O. Herzog, Naturw. 11, 180 (1923); R. Brill, Dissertation Berlin 1923.

[2]) A. 445, 1 (1925).

[3]) Über den Begriff der Mikrodynade vgl. R. O. Herzog und K. Weissenberg, Kolloid-Ztschr. 37, 23 (1925).

[4]) Vgl. Bergmann, a. a. O.; Brill, A. 434, 204 (1923).

[5]) E. Abderhalden, Naturw. 12, 719 (1924).

(Geschlossen am 12. Januar 1926.)

Digitized by Google